LA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

ANNO XLIV - VOLUME XLIV - 1914
PARTE PRIMA

ROMA
PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA
Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLIV

PARTE PRIMA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 18 gennaio 1914)

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 20 febbraio 1914).

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 18 marzo 1914).

FASCICOLO IV.

(Pubblicato il 18 aprile 1914).

FASCICOLO V.

(Pubblicto il 18 maggio 1914).

FASCICOLO VI

(Pubblicato il 18 giugno 1914)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Nuovo metodo di titolazione dei sali ferrici per riduzione.

Nota di C. RUSSO.

Fra i numerosi metodi per determinare volumetricamente i sali ferrici alcuni si distinguono per esattezza, altri per semplicità, ma nessuno invero presenta i due requisiti insieme dell'esattezza e della semplicità.

I metodi più esatti son quelli basati sulla trasformazione preventiva del ferro al massimo in ferro al minimo, e si riducono in fondo al classico metodo di Margueritte (¹) al permanganato o a quello di Penny (²) al bicromato: essi però sono alquanto complicati e lunghi.

Altri metodi utilizzano direttamente le proprietà ossidanti dei sali ferrici: di tali metodi preferibile per esattezza e semplicità è quello al cloruro stannoso, indicato per la prima volta da Penny (³), modificato in seguito da Wallace (⁴) e reso finalmente pratico da R. Fresenius (⁵). A dir vero un'ultima modificazione, introdotta da Uelsmann (⁶), rende il detto metodo ancora più semplice, perchè sopprime nel metodo di Fresenius il dosaggio ulteriore del cloruro stannoso eccedente con soluzione di iodio.

Ha però l'inconveniente di richiedere soluzioni concentrate di sali ferrici e, quel che è più grave, di non potersi applicare sicura-

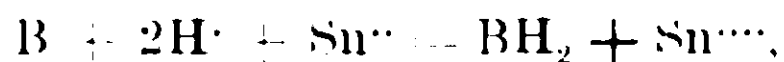
(¹) Fresenius R. — Traité d'analyse quant. t. I, p. 300 [1909].
(²) Ibid., p. 307.
(³) Mohr F. — Analyse chim. par la met. des liq. titrées, p. 312 [1888].
(⁴) Wallace — Ibid., p. 312 — Dingl. polyt. Journ., CXLIX, 440.
(⁵) Fresenius R. — Zeitschr. f. analyt. Chem I, 26.
(⁶) Uelsmann — Zeitschr. für analyt. Chem. XVI, 50.

mente che alla luce del giorno poichè, essendo la fine della reazione indicata dalla scomparsa del colore giallo della soluzione ferrica, quando si lavora a luce artificiale il passaggio dal giallo all'incoloro non è molto netto e lascia sempre delle incertezze.

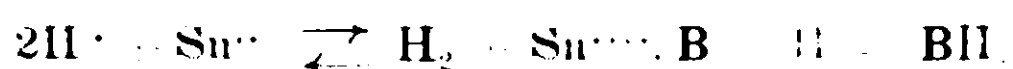
Nella presente nota espongo un metodo di analisi con cloruro stannoso, che ripetutamente applicato m'ha sempre fornito risultati esatti e la cui semplicità è pari a quella del metodo di Uelsmann.

Esso è basato sull'uso del bleu di metilene come indicatore: con questa sostanza colorante le determinazioni si effettuano egualmente bene alla luce del giorno e a luce artificiale; non si richiedono soluzioni concentrate di sali ferrici e si giunge rapidamente ai risultati tanto che in pratica non si ha da temere la riossidazione del ferro per opera dell'ossigeno dell'aria. La sola condizione che dev'essere soddisfatta è che la soluzione ferrica non contenga una quantità di acido libero oltre un certo limite: vuol dire che per soluzioni inizialmente troppo acide si alcalinizza il liquido con ammoniaca sino alla comparsa dei primi fiocchetti di idrato ferrico, e si acidifica poscia colla quantità giusta di acido cloridrico concentrato.

Una soluzione al 10-12 $^0/_{00}$ di bleu di metilene contiene tanta sostanza colorante che ne bastano due goccie per colorare in azzurro molto nettamente 100-150 ccm. di acqua o di acido cloridrico diluito. In presenza di quest'acido (diluito nel rapporto di 10 ccm. di acido concentrato e 90 ccm. di acqua) e alla temperatora d'ebollizione basta una piccola goccia di soluzione $N/_5$ di cloruro stannoso, corrispondente a $^1/_{40}$ di ccm., per produrre la decolorazione completa in meno di un minuto. La rapidità della decolorazione del resto dipende dalla concentrazione dell'acido e dal volume della soluzione colorata; maggiore è l'acidità del liquido e più rapidamente, a parità di volume, si compie la riduzione del bleu di metilene nel suo leucoderivato, come chiaramente appare dalla reazione chimica

$$B + 2H^{\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = BH_2 + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot},$$

nella quale B indica per semplicità il bleu di metilene. Per il noto principio delle masse attive la velocità di reazione, a parità di concentrazione del bleu di metilene e degli ioni stannosi, deve risultare proporzionale alla seconda potenza degli ioni $H^{\cdot}$ [1]. Parrebbe dun-

[1] Ciò probabilmente anche nel caso che la reazione si compia per fasi. Per esempio:

$$2H^{\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} \rightleftarrows H_2 + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.\ B + H_2 = BH_2$$

que più vantaggioso l'impiego di soluzioni fortemente acide anzichè quello di soluzioni moderatamente acide; però siccome i sali ferrosi formati per azione del cloruro stannoso, hanno una certa influenza sulla decolorazione del bleu di metilene, influenza che è tanto più sensibile quanto maggiore è l'acidità del liquido, prendo piuttosto a considerare particolarmente il contegno del bleu di metilene rispetto al cloruro stannoso in presenza di acido cloridrico e di sali ferrosi.

Preparata una soluzione di acido cloridrico con 10 voi. di acido concentrato e 90 vol. di acqua. se ne presero 100 ccm. e si colorarono con due gocce di bleu di metilene; si scaldò all'ebollizione per qualche tempo e quando il liquido si ritenne sufficientemente deaerato vi s'introdussero gr. 2 di sale di Mohr; la primitiva colorazione azzurra divenne notevolmente più scialba, ma sempre nettamente visibile; per aggiunta di una sola goccia di soluzione stannosa $^{N}/_{5}$ si ebbe completa decolorazione del liquido bollente in un minuto e mezzo circa.

La soluzione incolora riassumeva subito il colore azzurro per aggiunta d'una sola goccia di soluzione ferrica, contenente 10 gr. di $Fe_2 O_3$ per litro.

Fu ripetuta l'esperienza su 50 ccm. di soluzione acida, nella quale fu sciolta la stessa quantità di sale di Mohr (2 gr.); si osservarono gli stessi fenomeni colla sola differenza che la decolorazione con soluzione stannosa riuscì più rapida (45").

Si provò anche a sostituire il sale di Mohr con del solfato ferroso cristallizzato e si ebbero risultati analoghi.

Partendo da una soluzione acida con un contenuto doppio di acido cloridrico (vale a dire 20 voi di acido concentrato e 80 vol. d'acqua) i risultati furono differenti: colorando in azzurro 100 ccm. di questa soluzione e introducendovi gr. 2 di sale di Mohr si osservò la scomparsa della colorazione azzurra primitiva e in sua vece apparve una leggera colorazione verde. Per semplice diluizione con acqua però, il liquido riprese il solito colore azzurro.

Per avere un'idea del limite di acidità al quale avveniva il passaggio dell'azzurro al verde si presero 50 ccm. della primitiva soluzione cloridrica al 10 $^{0}/_{0}$ (in volume), vi si aggiunsero due goccie di soluzione colorante e gr. 2 di sale di Mohr: come dianzi è stato detto la soluzione era nettamente azzurra in queste condizioni e mantenne questo colore anche dopochè vi furono versati 3 ccm. di acido

cloridrico concentrato; la colorazione verde apparve con 5 ccm. di acido concentrato.

Da questa esperienza risulta che quantità rilevanti di sali ferrosi in presenza di una quantità moderata di acido libero indeboliscono la colorazione azzurra del bleu di metilene e rendono anche più difficile la decolorazione con cloruro Stannoso; con quantità più forti di acido libero si osserva addirittura il cambiamento dell'azzurro al verde più o meno intenso.

Con soluzione al 10 % di acido cloridrico si possono introdurre sino a gr. 2 di sale di Mohr o di solfato ferroso in 100 e anche in 50 ccm. di liquido senza notevole inconveniente, e la decolorazione con cloruro stannoso si effettua sicuramente in meno di due minuti di ebollizione.

Basterebbe dunque attenersi a questi limiti di acidità e di concentrazione dei sali ferrosi per non incorrere nell'inconveniente citato. Ma nella pratica della analisi i detti limiti riescono ancora più larghi perchè in generale le soluzioni ferriche hanno raramente una concentrazione corrispondente a due grammi di sale di Mohr in 100 ccm. e poi perchè coll'introduzione della soluzione stannosa, se questa è poco acida, il liquido si diluisce più o meno; in ogni caso poi è sempre facile limitare l'acidità libera per aggiunta d'ammoniaca [1].

Che realmente nel corso di una determinazione volumetrica con bleu di metilene non sia necessario un'osservanza scrupolosa dei limiti suddetti (che del resto si riferiscono alle condizioni più sfavorevoli) ho potuto convincermi dalle numerose analisi fatte in condizioni variabili e sempre con esito felice: tanto che non ho creduto necessario di ricercare qualche artifizio adatto ad impedire od almeno a moderare l'influenza dei sali ferrosi sul bleu di metilene.

Passo pertanto a descrivere il procedimento analitico: Preparata la soluzione ferrica, convenientemente acidificata con acido cloridrico, si scalda all'ebollizione e si colora con due goccie di soluzione di bleu di metilene, si protrae l'ebollizzione sino ad espulsione quasi completa dell'aria disciolta e si aggiunge tanta soluzione stannosa sino a che il colore verde [2] non sia passato all'azzurro. A questo punto si porta il liquido all'ebollizione e vi si fa cadere

[1] I sali ammoniacali non hanno influenza nociva.

[2] Questo colore risulta dalla combinazione del giallo del sale ferrico con l'azzurro della sostanza colorante.

goccia a goccia la soluzione stannosa sino a che non si noti un indebolimento della colorazione: allora si insiste a far bollire per un paio di minuti e se resta ancora una debole colorazione azzurra si versa un'altra goccia di soluzione riducente la quale in generale determina la decolorazione perfetta.

Operando in queste condizioni ho potuto stabilire la proporzionalità esistente tra la quantità di sale ferrico adoperata e il volume della soluzione stannosa accorrente.

Mi son servito di una soluzione di cloruro ferrico corrispondente a circa gr, 7 di $Fe_2 O_3$ per litro e l'ho paragonata con una soluzione stannosa all'incirca $N/_5$. Ecco i risultati ottenuti

Soluzione ferrica ccm.	Soluzione stannosa ccm.	Soluzione stannosa per 100 ccm. di soluz. ferr. ccm.
5	1.80	36.0
10	3.58	35.8
15	5.38	35.9
20	7.18	35.9
25	8.95	35.8
30	10.75	35.8
35	12.55	35.9
40	14.35	35.9
45	16.15	35.9
50	17.98	36.0
	Media	35.9

Per poi verificare che la proporzionalità esisteva anche per concentrazioni più forti di cloruro ferrico ho pesato due quantità differenti di ossido ferrico puro, e previa trasformazione dell'ossido in cloruro, ho determinato il cloruro stannoso occorrente: Ho avuto i seguenti valori:

$Fe_2 O_3$ gr.	Soluz. stannosa ccm.	Soluz. stannosa corrisp. a 1 r. di $Fe_2 O_3$ ccm.
0.4264	21.9	51.35
0.8082	41.5	51.35

Altre poche determinazioni ho fatto per accertare la proporzionalità nel caso che fossero presenti sali ammoniacali e manganosi e anioni SO''_4. Con una soluzione di solfato ferrico ammonico si ebbero questi risultati:

Soluz. di allume ccm.	Soluz. stannosa ccm.	Soluz. stannosa per 100 ccm. di allume ccm.
20	11.00	55.0
30	16.48	54.9
40	21.95	54.9

Ho preso poi del sale di Mohr, l'ho ossidato con $KMnO_4$ in soluzione acida per H_2SO_4, ho eliminato l'eccesso di $KMnO_4$ con acido ossalico ed ho confrontata la soluzione ferrica ottenuta con quella di $SnCl_2$, previa acidificazione con HCl conc.:

Soluz. ossidata di sale di Mohr ccm.	soluzione stannosa occorrente ccm.	soluz. stannosa per 100 ccm. di sol. ferrica ccm.
20	10.90	54.5
30	16.35	54.5
40	21.80	54.5

Queste esperienze dimostrano che per una data soluzione ferrica esiste proporzionalità tra il volume di tal soluzione e quello della soluzione stannosa occorrente. Mi restava però a provare l'esistenza di proporzionalità tra la quantità di ferro al massimo impiegato, sotto una forma qualsiasi, e la quantità di cloruro stannoso. Per ciò mi son servito d'un campione di sale di Mohr purissimo e di un campione d'ossido ferrico anch'esso puro, preparato per calcinazione dell'ossalato ferroso. I risultati sono soddisfacentissimi:

Sale di Mohr	Ossido ferrico	Soluzione stannosa	
gr.	gr.	Impiegata ccm.	Corrisp. a 1 gr. di Fe_2O_3 ccm.
1,7041	—	19.45	56.03
2,2512	—	25.70	56.04
—	0,3062	17,50	56.01
—	0,7521	42.15	56.04

Questi dati fissano esattamente il titolo della soluzione stannosa; però siccome le analisi che riporterò in seguito sono state eseguite con un'altra soluzione stannosa, riporto qui i dati ottenuti per fissare il titolo della nuova soluzione:

Soluzione di Fe_2O_3 (gr. 10 per litro) ccm.	Soluzione ossidata di sale di Mohr (gr. 49,09 per litro) ccm.	Soluzione stannosa	
		Impiegata ccm.	Corrisp. a 1 gr. Fe_2O_3 ccm.
20	—	11,4	57,0
40	—	22,8	57,0
—	40	22,8	57,0

In base al risultato che 57 ccm. di soluzione stannosa corrispondevano esattamente a 1 gr. di Fe_2O_3 ho calcolato la percentuale di allume in un campione di solfato ferrico-ammonico puro; le analisi eseguite su questo campione han dato i seguenti risultati

Solfato ferrico amm. gr.	Soluz. stannosa ccm.	Fe_2O_3 calc.	Fe_2O_3 trov.	% di allume
1.5269	14.4	0.2530	0.2526	99.87
2.4913	23,5	0.4127	0.4123	99.89

Ho voluto inoltre stabilire un confronto tra i risultati del classico metodo al permanganato e quelli del metodo al cloruro stannoso, colla modificazione che propongo. Per fissare anzitutto il titolo della soluzione di $KMnO_4$ mi son servito del sale di Mohr: una quantità pesata di questo sale è stata sciolta in circa 100 ccm. di acqua acidulata con H_2SO_4 e ossidata colla soluzione di $KMnO_4$ sino a leggera colorazione rosea; la soluzione ossidata, liberata a caldo da l' eccesso di $KMnO_4$ per aggiunta di acido ossalico, è stata addizionata di 8 ccm. di HCl conc., colorata con 2 gocce di soluz. di bleu di metilene e ridotta con $SnCl_2$ all' ebollizione. I valori ottenuti sono i seguenti:

Volume della	Per gr. 1,7358 di sale di Mohr	Per gr. 1 di Fe_2O_3	Per gr. 1 di Fe
Soluzione di $KMnO_4$ . .	ccm. 36.90	ccm. 101,36	ccm. 149,16
Soluzione di $SnCl_2$ . .	ccm. 20,15	ccm. 57,00	ccm. 81,17

Fissato così il titolo della soluz. di $KMnO_4$ ho sottoposto all' analisi un campione di solfato ferroso, operando nelle stesse condizioni di prima ed ho avuto risultati soddisfacenti, come risulta dal prospetto sottostante:

$FeSO_4 . 7H_2O$ gr.	1,5249	Fe %
Soluz. di $KMnO_4$ ccm.	45.60	20.04
Soluz. di $SnCl_2$ ccm.	24,75	19.92

Questo confronto fra i due metodi dice che si possono applicare successivamente nel caso in cui si abbia da analizzare un miscuglio di sale ferroso e ferrico e si voglia conoscere la quantità di ciascuno. Ho provato infatti questo procedimento su un miscuglio di sale di Mohr e allume ferrico ed ho avuto questi risultati

Sale di Mohr	gr. 1.3972
Allume ferrico	gr. 0.7815
Peso del miscuglio	gr. 2.1787
Soluz. di $KMnO_4$	ccm. 29.65
Soluz. di $SnCl_2$	ccm. 23.55

		calcolato	trovato
	al minimo	9.14	9.12
Fe %	al massimo	4.16	4.15
	totale	13.30	13.27

Dopo questi risultati credo che il procedimento da me proposto sia preferibile per esattezza e semplicità agli altri sin' ora conosciuti. I suoi principali vantaggi sono che:

1°) si possono dosare quantità molto variabili di ferro al massimo;

2°) la reazione finale è netta anche a luce artificiale;

3°) i risultati s'ottengono in breve tempo e le titolazioni si possono ripetere sempre sulla stessa quantità pesata di campione, previa riossidazione del sale ferroso con acqua ossigenata.

Nuovo metodo d'analisi per riduzione de nitrati clorati e perossidi.

Nota di C. RUSSO e G. SENSI

Uno di noi (1) in una nota precedente ha dimostrato l'utilità del bleu di metilene, usato come indicatore, nella titolazione dei sali fenici con cloruro stannoso ed aveva fatto chiaramente conoscere quale importanza avesse il metodo rispetto alla semplicità ed esattezza dell'analisi.

É noto ora come gran numero d'ossidanti venendo a contatto di un sale ferroso, trasformi questo quantitativamente in sale ferrico e che determinando questo, o l'eccesso di sale ferroso, si possa facilmente calcolare la quantità di sostanza ossidante adoperata. Fu quindi naturale che noi seguissimo questo fatto per poter venire alla determinazione delle sostanze ossidanti, ma noi ci siamo limitati a determinare solo quelle, come ora verremo a dimostrare, che avessero per il nuovo metodo una utilità pratica molto spiccata, tralasciando tutte quelle altre per le quali si conoscono già dei metodi spicci e pratici. La determinazione che noi abbiamo reputato sopratutto interessante è quella dell'acido nitrico, per il quale già Pelouze (2) aveva proposto un procedimento fondato sull'azione di quest'acido sul cloruro ferroso in eccesso e sull'ulteriore titolazione di quest'eccesso col permanganato.

Il metodo di Pelouze tu ripreso e migliorato da R. Fresenius (2) il quele consiglia di operare l'ossidazione del sale ferroso in corrente di idrogeno od anidride carbonica in un apparecchio speciale nel quale anche prepara la soluzione ferrosa partendo dal filo di clavicembalo esattamente pesato. Preparata la soluzione lascia raffreddare in corrente di gas inerte introduce poi una quantità pesata di nitrato, e dopo aver compiuta l'ossidazione a caldo lascia di nuovo raffreddare sempre in corrente di gas, diluisce fortemente il liquido e titola l'eccesso di cloruro ferroso con bicromato o permanganato di potassio. Naturalmente data la presenza dell'acido cloridrico la titolazione con permanganato va fatta con le note precauzioni che rendono il metodo complicato e non molto pratico. Evidentemente è questo un me-

(1) Gazz. chim. nota precedente.
(2) R. Fresenius — Traité d'analyse quantitative pag. 598 (1909).

todo per differenza abbastanza complicato e lungo; e lo stesso Fresenius [1] propose di titolare direttamente il sale ferrico formato in seguito all'ossidazione, con un eccesso di cloruro stannoso, eccesso che poi veniva determinato con una soluzione d'iodio.

Naturalmente il metodo così condotto è più semplice ma noi siamo riusciti a trovare un metodo assai più semplice e pratico, utilizzando il processo di titolazione dei sati ferrici in presenza di bleu di metilene che serve come indicatore. Siccome questo metodo si eseguisce a caldo, appena compiuta l'ossidazione del sale ferroso in ferrico si passa senz'altro alla titolazione di quest'ultimo.

Ecco come noi proponiamo d'effettuare la determinazione dei nitrati. Una bevuta di circa 500 cm_3 di capacità è chiusa con un tappo a due fori che sono attraversati da due tubi, uno aduttore del gas inerte (noi usammo sempre CO_2), che arriva a due terzi della bevuta, l'altro che termina sotto il tappo. Questo secondo tubo è ripiegato due volte ad angolo retto e per l'estremità libera pesca al fondo di una bevuta della capacità di circa 300 cm^3 chiusa con un tappo che porta un solco da una parte per l'uscita del gas, nella quale si contengono 120 cm^3 di acqua. Questa si addiziona con una soluzione di bleu di metilene previamente ridotto scaldando a parte, in tutto da saggio, 2 o 3 cm^3 di acqua distillata, due goccie di indicatore e una goccia di soluzione $\frac{N}{5}$ di cloruro stannoso e scaldando all'ebollizione. Si attiva la corrente di CO_2 e quando si è sicuri che tutta quanta l'aria è scacciata dalla bevuta grande si aggiungono circa 3 grammi di sale di Mohr e il nitrato potassico pesato e dopo qualche istante 10 cm^3 di acido cloridrico concentrato e si scalda dapprima debolmente con una fiammellina che viene gradatamente inalzata sinchè il liquido entri in ebollizione. Questo si colora in tal modo in giallo rosso spiccato e vien tenuto all'ebollizzione sinchè il biossido d'azoto sia stato scacciato dalla corrente di CO_2. Nel frattempo si riscalda l'acqua della seconda bevuta in modo ch'essa arrivi a bollore quando l'operazione d'ossidazione è completata.

Raggiunto questo punto si tolgono le fiamme da tutt'e due le parti, si interrompe la corrente di gas, per modo che, per la condensazione del vapore, l'acqua ancora bollente e ben deaerata della seconda bevuta viene aspirata dalla prima. Si stacca il turacciolo si

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm., CVI, 217.

lavano rapidamente i tubicini e si incomincia senz'altro la titolazione con cloruro stannoso. Il tempo impiegato per tutta l'operazione è di circa mezz'ora. Così operando noi sottoponemmo all'analisi un nitrato di potassio puro di cui fu determinata la percentuale con l'uso della formula

$$(1) \quad X = \frac{MVC}{30P}$$

X è la percentuale: C la concentrazione (in grammo-equivalenti) della soluzione stannosa adoperata: V il volume (in cm^3) della soluzione stannosa occorrente per il peso P di nitrato. M indica il peso molecolare del nitrato che nel caso del nitrato di potassio è uguale a 101.19,

Naturalmente bisognava prima stabilire il valore della concentrazione C, e ciò fu fatto confrontando la soluzione stannosa con una soluz. N|10 di cloruro ferrico. Si ottennero i seguenti risultati:

TABELLA N° 1.

Soluz. ferrica cm^3	Soluz. stannosa cm^3
30	15.82
30	15.80
30	15.80

La soluzione ferrica fu preparata sciogliendo in HCl conc. a moderato calore la quantità voluta di ossido ferrico purissimo ottenuto per calcinazione dell'ossalato ferroso. Pertanto risulta

$$30 \times 0.1 = 15.8 \times C \text{ ossia } C = \frac{3}{15.8} = 0.1899$$

Da questi dati si deduce

$$X = \frac{101.19 \times 0,1899}{30} \times \frac{V}{P}$$

e prendendo i logaritoni d'ambo i membri

$$\log X = 9,80648 + \log V - \log P$$

Per mezzo di questa formula si calcola agevolmente X per ogni coppia di valori sperimentali di P e V.

Ecco i valori ottenuti in quattro determinazioni fatte col nitrato potassico puro

Tabella n. 2

P	V	X
0,1612	25,2	100,1
0.1673	26,1	99.9
0,2109	33.0	100,2
0,2177	34,0	100,0

Come si vede i risullati sono soddisfacenti.

Dimostrata l'applicabilità del metodo che noi proponiamo per l'analisi dei nitrati, passiamo ad esporre le ricerche fatte per l'analisi dei clorati.

Noi si studiò l'influenza che eventualmente poteva avere l'aria sull'ossidazione del sale di Mohr col clorato di potassio, e si condusse l'esperienza tanto in corrente di CO_2 come direttamente in presenza dell'aria e si trovò in ambo i casi dei risultati praticamente uguali.

In corrente di CO_2 l'operazione venne condotta così:

Una quantità pesata di clorato di potassio veniva sciolta in 100 cm^3 di acqua distillata e portata all'ebollizione: alla soluzione raffreddata venivano aggiunti gr. 3 di sale di Mohr e 10 cm^3 di acido cloridrico concentrato mantenendo sempre la corrente di CO_2 e si titolava quindi il sale ferrico con soluzione di cloruro stannoso. In assenza di gas inerte l'operazione era ancora più semplice: il clorato veniva sciolto in acqua e la soluzione portata all'ebollizione, e dopo d'averla mantenuta così qualche minuto si aggiungeva il sale di Mohr e si continuava l'ebollizione, aggiungendo a poco a poco acido cloridrico concentrato (10 cm^3). Ottenuta l'ossidazione completa si procedeva alla titolazione. Per rendere più facile l'operazione si fece una soluzione di gr. 2.9400 di clorato di potassio in un litro di acqua distillata, della quale se ne prendevano parti aliquote per l'analisi e anche in qualche caso si partì da una quantità pesata di sale solido.

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella n. 3.

Già si è detto che la presenza dell' aria non ha praticamente alcuna importanza sui risultati e ciò si rileva dalla concordanza dei valori della quarta e quinta colonna.

TABELLA III.

$KClO_3$		Soluzione di $SnCl_2$			
Soluzione cm³	gr	Impiegati cm³	Occorrenti per 10 cm³ di soluzione di clorato	Occorrenti per gr. 0,1 di $KClO_3$	
30	0,0882	19,68	6 56	22,31	In presenza di CO_2
50	0,1470	32,82	6,57	22,35	
20	0,0588	13,15	6,57	22,36	
40	0,1176	26,28	6,57	22,35	In presenza d'aria
50	0,1470	32,80	6,56	22,31	
per pesata	0,1770	39,60		22,37	

E' da avvertire che la soluzione stannosa adoperata in queste analisi di clorato non era quella stessa adoperata per il nitrato.

Per fissare il titolo di questa nuova soluzione si applicò la formula

$$(2)\ X = \frac{MVC}{60P} \quad (^1)$$

Basta riflettere perciò che avendo adoperato del clorato di potassio puro, X risulta eguale a 100 e risolvendo l' equazione precedente in rapporto a C si ha:

$$(3)\ C = \frac{6000\ P}{122.6.\ V}$$

In base a questa formula e coi dati sperimentali su P e V della precedente tabella si calcolano i numeri della terza colonna della tabella n. 4

TABELLA N. 4

P	V	C	Y
0,0882	19.68	0,2193	99.79
0,1470	32.85	0,2190	99.94
0,0588	13.15	0,2189	100.02
0,1176	26.28	0,2190	99.94
0,1470	32.80	0,2193	99.79
0,1770	39.60	0,2188	100.05
	media	0,0190	

(1) M peso molecolare del clorato; X la percentuale; C la concentrazione equivalente della soluzione stannosa; V il volume di essa occorrente per P. gr. di clorato.

Così risulta $C = 0,2190$ media di sei valori ben concordanti fra di loro.

Ma il valore di C fu anche determinato con una soluzione $N/_{10}$ di cloruro ferrico, e furono necessarii 21,2 cm.³ di soluzione stannosa per cm.³ 46.4 di soluzione ferrica per cui $C = \frac{4.64}{21.2} = 0,2189$. Prendendo questo valore di C così determinato in un modo indipendente come base per calcolare la percentuale X per mezzo della formula (2) si ottengono i valori della quarta colonna della tabella n. 4.

Data la semplicità del metodo descritto crediamo che esso nella pratica dell' analisi dei clorati sia da preferirsi anche al metodo iodometrico, il quale, pur non essendo inferiore per esattezza, è notevolmente più lungo e delicato in causa della distillazione del cloro.

Per la stessa ragione provammo di estendere il metodo all' analisi del biossido di manganese. Allo scopo fu preparato un campione di biossido puro dal permanganato potassico e acido nitrico: il prodotto disseccato a moderato calore aveva un' alta percentuale di MnO_2 (circa 83 %), che fu controllata col noto metodo all' acido ossalico e permanganato potassico.

Per effettuare la determinazione secondo il nostro metodo si sospende in circa 100 cm.³ di acqua distillata, previamente deaerata per ebollizione, una quantità pesata di biossido vi si aggiunge un eccesso di sale di Mohr, e poi si acidifica con 10 cm.³ di acido cloridico concentrato: si riscalda all' ebollizione e quando s' è ottenuta una soluzione limpida si procede alla titolazione con cloruro stannoso e bleu di metilene.

La percentuale X di biossido si calcola colla formula

$$(4)\quad X = \frac{M\,V\,C}{20\,P}$$

dove M è il peso molecolare del biossido di manganese, C la concentrazione equivalente della soluzione stannosa, V il suo volume impiegato e P il peso del campione.

Tenendo conto che per la nostra soluzione stannosa era $C = 0.219$, si ha la formula

$$(4\text{ bis})\quad \log. X = 9.97893 + \log. V - \log. P$$

Per calcolare la percentuale X′ seguendo il metodo dell'acido ossalico vale la formula

$$(5)\quad X' = \frac{M\,C\,V}{20\,P}$$

da cui per $C = 0.1$ si deduce

$$(5\ bis)\quad \log.\ X' = 9.63849 + \log.\ V - \log.\ P$$

Colla scorta delle formule (4 bis) e (5 bis) furono calcolati i valori della tabella N. 5, in base ai dati sperimentali registrati nelle prime tre colonne.

TABELLA N. 5.

MnO_2 gr.	Soluz. di acido ossalico cm^3	Soluzione stannosa cm^3	MnO_2 %
0.1132	27.25	—	82.78
0.2462	46.85	—	82.78
0.3246	—	28.2	82.76
0.3310	—	28.7	82.60

Il confronto tra i due metodi mostra che essi si equivalgono per esattezza: ma per semplicità crediamo preferibile il metodo per riduzione con $SnCl_2$.

Provammo infine di applicare il nostro metodo alla determinazione del biossido di piombo, opererando esattamente come per il biossido di manganese. In tre determinazioni si ebbero risultati concordanti come si desume dall' esame della sottostante tabella.

TABELLA N. 6.

	I	II	III
PbO_2 gr.	0.3378	0.5002	0.5946
PbO_2 %	85,84	85.93	85.88

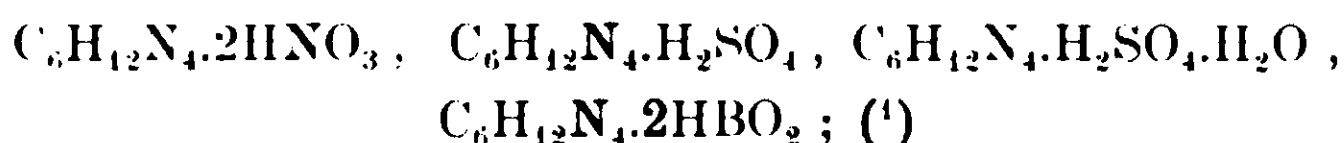
Naturalmente per l'elevato peso atomico del piombo bisogna prendere per l'analisi un peso di campione relativamente considerevole: d'altro canto, data la piccola solubilità del cloruro di piombo, non si può aumentare il tenore di piombo oltre un certo limite senza che avvenga separazione di cloruro di piombo durante la disgregazione del biossido, la qual cosa ostacola l'operazione.

Per questa ragione quando si analizza del minio si presentano delle difficoltà per le quali, pur essendo ancora applicabile in nostro metodo di analisi, riteniamo che esso non possa sostituire con vantaggio i metodi già noti: e noi abbiamo già detto di avere esaminato in modo speciale solamente quei casi nei quali il nostro metodo presentava reali vantaggi pratici sugli altri.

Ricerche chimico-fisiche sull'urotropina in relazione colla costituzione della base.

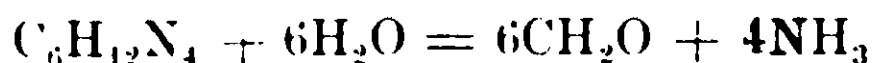
Nota di C. RUSSO

Si considera comunemente l'urotropina come base monoacida perchè forma prevalentemente sali con un solo equivalente di acido; ma si conoscono in realtà dei sali, relativamente stabili e ben cristallizzati, con due equivalenti d'acido,

$$C_6H_{12}N_4.2HNO_3 , \quad C_6H_{12}N_4.H_2SO_4 , \quad C_6H_{12}N_4.H_2SO_4.H_2O ,$$
$$C_6H_{12}N_4.2HBO_2 ; \ (1)$$

e recentemente è stato anche ottenuto il triborato $C_6H_{12}N_4.3HBO_2$ [2], che accenna all'esistenza d'una terza funzione basica nell'urotropina. Tuttavia i sali a due aquivalenti d'acido, quando si portano in soluzione acquosa, si idrolizzano fortemente, e, secondo Cambier e Brochet [3], si può titolare con un alcali in presenza di metilorange sino ad un equivalente di acido.

Anche i sali monoacidi in soluzione acquosa sono idrolizzati e reagiscono nettamente acidi: a questo proposito a da rilevare che secondo i predetti autori, questi sali debbano reagire neutri col metilorange perchè questo indicatore è sensibile all'azione basica dell'urotropina. A me però questa deduzione non sembra teoricamente esatta, e del resto posso affermare che in realtà i detti sali reagiscono acidi col metilorange, se sono puri e le soluzioni preparate di fresco.

Sopratutto quest'ultima condizione è da prendere in speciale considerazione nello studio della salificazione della base e dell'idrolisi dei sali, poichè, com'è noto, i sali d'urotropina in soluzione acquosa acida, o anche in presenza d'un eccesso di base libera, si decompongono in sali ammonici e formaldeide, giusta l'equazione

$$C_6H_{12}N_4 + 6H_2O = 6CH_2O + 4NH_3$$

Per questa scomposizione tutte le misure di conducibilità elettrica furono da me eseguite entro un limite di tempo di un quarto d'ora à contare dal momento in cui fu preparata la soiuzione: naturalmente le sostanze che entravano a costituire le soluzioni saline

(1) Akt. Ges. f. Anilin-Fabrikation. Berlin Kl. 12 p. Nr, 188815. — Chem. Zentralblatt, 1908, p. 75.

(2) Idem.

(3) Bull. Soc. chim., [3] t. 13, p. 396-1895.

furono prima tenute per lungo tempo separatamente in un termostato perchè ne assumessero la temperatura.

L'anzidetto limite di tempo entro il quale non si avevano variazioni sensibili di conducibilità, fu fissato mediante queste esperienze preliminari:

Gr. 0,5302 di cloridrato d'urotropina puro furono sciolti in 100 cm³ di acqua per conducibilità (con che si aveva una soluzione 0,03 N) e s'iniziarono subito le misure, che diedero i seguenti risultati:

Tempo in ore	Conducibilità specifica -10^3K	
0	3,061	
½	3,045	t=25°
1	3,039	

La variazione dopo un quarto d'ora era poco sensibile.

In una seconda esperienza fu pesata la stessa quantità di cloridrato. che fu sciolto in 100 cm³ di soluzione acquosa d'urotropina all'1 %; i valori della conducibilità furono:

Tempo in ore	Conducibilità specifica -10^3K	
0	2,894	
½	2,914	t=25°
1	2,934	

Come si vede le variazioni di conducibilità nei due casi (del cloridrato idrolizzato e non idrolizzato) sono di senso contrario, ciò che del resto si spiega facilmente quando si pensi che nel caso del sale idrolizzato la formazione di quattro molecole di ammoniaca da una molecola d'urotropina importa in ultima analisi una diminuzione nel numero degli idrogenoioni, mentre nel caso del cloridrato non idrolizzato la formazione d'ammoniaca. base molto più forte dell'utropina [1] ha l'effetto di far sparire un certo numero di ioni della urotropina per dar luogo ad altrettanti ioni ammonio, più mobili dei precedenti.

Se si scioglie dell'urotropina in una quantità di acido più che sufficiente perchè si formi il sale monoacido si può praticamente ritenere che tutta la base sia passata allo stato di ione; ma non è legittimo ammettere, come vogliono Cambier e Brochet, che si siano

[1] La costante d'affinità dell'ammoniaca è $2,3 \times 10^{-5}$ (Bredig — Zeits. f. phys. Chem. 13-294) mentre quella dell'urotropina risulta $1,4 \times 10^{-9}$ (Vedi in fondo alla presente nota).

formati soltanto ioni monovalenti per il fatto che si riesce a titolare l'eccedenza dell'acido con un alcali e metilorange come indicatore.

Questa deduzione manca invero di fondamento teorico; pure essendo esatta per altro la conclusione dell'esistenza di una sola specie di ioni: la qual cosa ho potuto accertare seguendo per via elettrica l'andamento della neutralizzazione di alcuni acidi minerali con l'urotropina ([1]). I risultati delle misure da me eseguite, impiegando gli acidi cloridrico, solforico e nitrico, si leggono nelle sottostanti tabelle

Soluz. di HCl 0,4 N cm³	Soluzione di base 0.08 cm³	Conducibilità specifica 10^3 K	Differenze
2	0	3,258	
»	2	2,761	+ 0,497
»	4	2,251	0,510
»	6	1,746	0,505
»	8	1,277	0,469
»	10*	0,922*	0,355
»	12	0,871	0,051
»	16	0,851	< 0,020
»	20	0,854	
»	25	0,854	

Soluz. di H_2SO_4 0.8N cm³	Soluzione di base 0,1 N cm³	Conducibilità specifica 10^3 K	Differenze
2	0	2,218	
»	2	1,629	+ 0,589
»	4	1,116	0.513
»	6*	0,713*	0,403
»	8	0,624	0,089
»	10	0,614	
»	12	0,612	< 0,020
»	20	0,620	
»	25	0,633	

([1]) Kohlrausch — Zeitsch. f. phys. Chem. 12, 774 (1893) — 33, 257 (1900). Whitney ibid. 20, 40 (1896). Miolati — Zeitsch. f. phys. Chem. 22, 445 (1900) — Miolati e Mascetti — Gazzetta Chimica Italiana, 31, 1, 98 (1900). Dullberg — Zeitsch. f. phys. Chem. 45, 129 (1903).

Soluzione di HNO_3 0,25 cm³	Soluzione di base 0,05N cm³	Conducibilità specifica 10^3 K	Differenze
2	0	2,040	
»	2	1,679	0,361
»	4	1,394	0,285
»	6	1,045	0,349
»	8	0,821	0,224
»	10*	0,561*	0,260
»	12	0,532	
»	16	0,515	$<$ 0,030
»	20	0,519	

Dall'esame delle tabelle e più chiaramente dai relativi diagrammi (fig. 1) risulta bene evidente la formazione dei sali monoacidi e la loro scomposizione idrolitica (mancano infatti nei diagrammi i punti di neutralizzazione) mentre non si ha alcun indizio della formazione

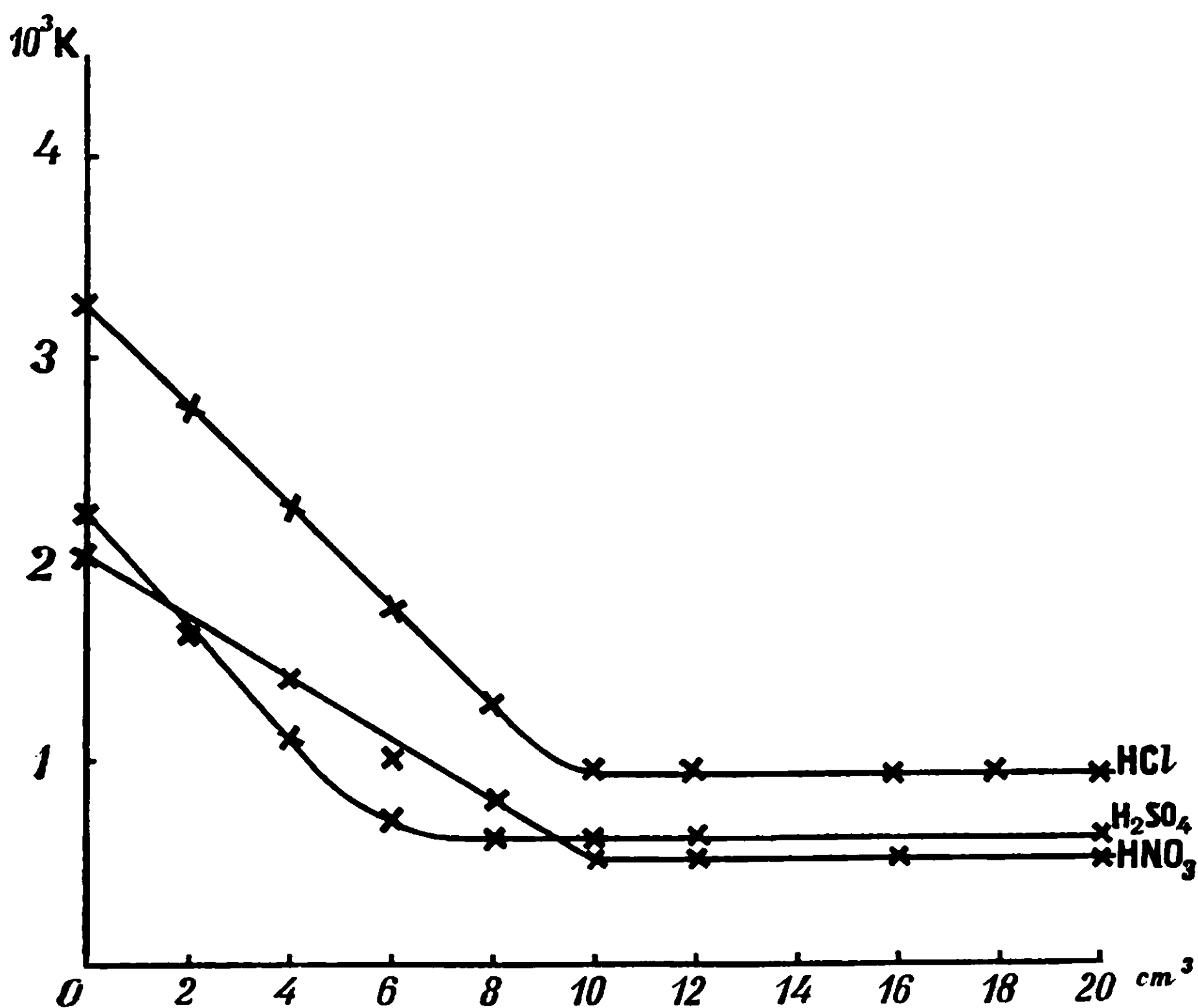
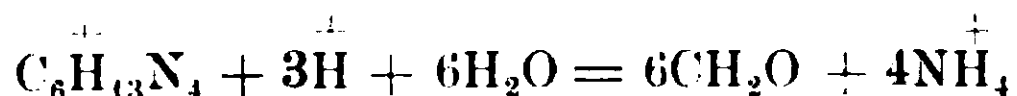



Fig. 1

di sali biacidi. Cosicchè si può ritenere praticamente che l'urotropina in soluzione acquosa non fornisca che soli ioni monovalenti

$$\overset{+}{C_6H_{13}N_4}.$$

Questi ioni in soluzione acida si decompongono secondo l'equazione:

$$\overset{+}{C_6H_{13}N_4} + 3\overset{+}{H} + 6H_2O = 6CH_2O + 4\overset{+}{NH_4}$$

che può servire di base al calcolo delle concentrazioni dei singoli ioni dai dati sulla conducibilità elettrica. Questa infatti si può esprimere colla formola:

$$K = \alpha c + \alpha' c' + \alpha'' c'' + \beta B$$

dove B è la concentrazione dell'anione ($\overset{-}{Cl}$ per es.) e c, c', c″ sono le concentrazioni dei cationi $\overset{+}{C_6H_{13}N_4}$, $\overset{+}{H}$ e $\overset{+}{NH_4}$. Per soluzioni diluite si può ritenere completa la dissociazione elettrolitica di ciascun elettrolito, cosicchè, detta a la concentrazione iniziale dell'urotropina [1], saranno a e b = B — a le concentrazioni iniziali deicationi $\overset{+}{C_6H_{13}N_4}$ e $\overset{+}{H}$. Dopo un certo tempo si siano scomposti x cationi di urotropina per litro; allora

$$c = a - x \quad c' = b - 3x = b - 3(a - c) \quad c'' = 4x = 4(a - c)$$

e da ciò si vede che la conducibilità si può esprimere come funzione lineare di c e viceversa. Sicchè

$$K = hc + h',$$

dove h e h' sono costanti dipendenti dai valori iniziali delle concentrazioni. Per determinare tali costanti basta conoscere i valori della conducibilità per c = a (valore iniziale) e per c = o (valore finale).

Quest'ultimo valore s'ottiene prendendo la conducibilità d'una soluzione di cloruro ammonico e acido cloridrico di concentrazione 4a in rapporto al primo e b—3a in rapporto all'acido.

Per accertare coll'esperienza l'esatezza di questo metodo di misura di c preparai dei miscugli con soluzioni $^N/_{100}$ di HCl, NH_3 e $C_6H_{12}N_4$ prese in rapporti tali che, una volta scelta la composizione iniziale, le concencrazioni di urotropina e di ammoniaca risultassero conformi all'equazione chimica (1). I valori della sottostante tabella mostrano che la concordanza fra i valori calcolati e trovati è soddisfacente.

[1] La concentraz. iniziale dell'acido cloridrico è B.

HCl N/100 cm^3	NH_3 N/100 cm^3	Esam. N/100 cm^3	10 $^4/r$ trovata	10 $^4/r$ calcolata
50	0	10	99,40	99,40
»	8	8	91.32	90,69
»	16	6	81.30	81,99
»	24	4	74.08	73.28
»	32	2	65.11	64,58
»	40	0	55,87	55,87

In questo caso l'equazione lineare è

$$10\ ^4/_r = 4.353 \times n + 55.87$$

dove r indica la resistenza ed n il numero dei cm^3 di soluzione N/100 d'urotropina.

Con questo metodo elettrico segui l'andamento della scomposizione dell'urotropina in soluzione acida, ottenendo in una prima serie di misure i valori della tabella N. 5.

tempo in ore	10^4x	$10^4(a-x)$	$10^4(b-3x)$	Costante $\frac{1}{t}\ln\frac{a-x}{x}$	Costante $\frac{1}{(b-3a)t}\ln\frac{a(b-3x)}{b(a-x)}$
0	0,0	10,0	40,0	——	———
4	0.5	9,5	38 5		0,000327
8	1,1	8,9	36,7	0,0146	0,000381
22	2.5	7,5	32,5	0,0131	0,000364
34	3,6	6,4	29,2	0,0131	0,000387
48	4.5	5,5	26.5	0,0123	0,000388

I numeri della quinta colonna furono calcolati nell'ipotesi che la reazione fosse del 1° ordine: in essi si nota un decrescendo che potrebbe interpretarsi come dovuto ad un'azione catalitica degli idrogenoioni.

I valori della sesta colonna invece furono calcolati nell'ipotesi della reazione del 2° ordine, in cui vi prendessero parte gli idrogenoioni; all'infuori del 1° valore, che può ritenersi abbastanza influenzato dagli errori sperimentali, tutti gli altri si mantengono abbastanza bene costanti. Ma per decidere in modo definitivo sull'or-

dine vero della reazione feci altre due serie di misure, scegliendo per l'urotropina e l'acido cloridrico concentrazioni proporzionali ai numeri, secondo cui reagiscono, e paragonando il comportamento di una soluzione, così preparata, con quello di un'altra soluzione quattro volte più diluita. Ecco quali furono i risultati:

tempo in ore	10^3 K	10^3 K'	10^3 c	10^3 c'
0,0	37,16	9,620	30,00	7,50
0,5	35,55	9,595	27,74	7,57
1,0	34,59	8,499	26,40	7,34
2,0	32,58	9.283	23,61	7,04
4,0	29,86	8,959	19,83	6,59
6,5	27,45	8,573	16,49	6,02
21,0	22,31	7,313	9,35	4,32
45,0	21,08	6,838	7,64	3,67
∞	15,58	4,180	0,00	0,00

Le relazioni che intercedono fra le concentrazioni c e c' dell'urotropina nelle due soluzioni e le rispettive conducibilità specifiche **K** e **K'** sono

$$10^3 K = 0.720 \times 10^3 \times C + 15.58 \quad , \quad 10^3 K' = 0.725 \times 10^3 \times C' + 4.18,$$

Se ora si calcolano per interpolazione i tempi t e t' ai quali le concentrazioni risultano eguali alle iniziali diminuite di $^1/_4$ dei loro valori si trova

$$t = 2.59 \qquad t' = 10.12$$

Questi tempi, lungi dall'essere eguali (come si richiede per le reazioni di 1° ordine, anche quando intervengono azioni catalitiche) (1) sono invece con buona approssimazione inversamente proporzionali alle concentrazioni iniziali

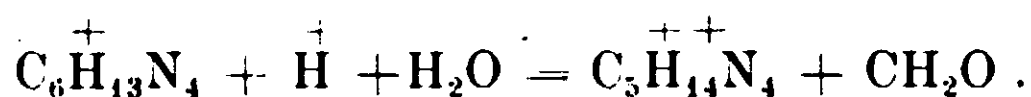
$$30 \times 2.59 = 77.7 \quad , \quad 7.50 \times 10.12 = 75.9$$

Da questo si arguisce che in realtà la reazione è almeno del 2° ordine (2); ma potrebbe anche essere di ordine superiore nel caso che l'acqua entrasse essa pure in reazione, cosa del resto probabile per la formazione di aldeide formica e segnatamente perchè i due ca-

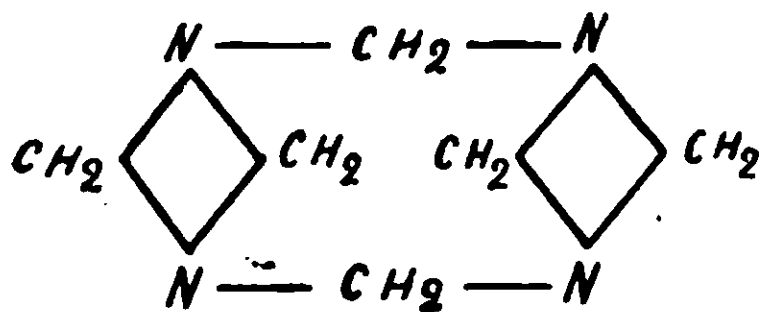
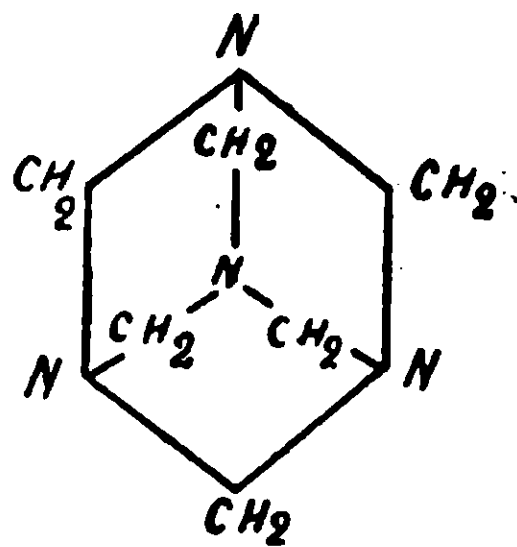
(1) **Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chem. II, 2, p. 272.**
(2) **Loco citato p. 236.**

tioni $\overset{+}{C_6H_{13}N_4}$ e $\overset{+}{H}$, prendendo parte ad una reazione con velocità misurabile, non possono costituire che un catione bivalente diverso da quello dell'urotropina.

In conclusione sembra che l'interpretazione più attendibile sull'andamento della reazione è che questa si compia conforme all'equazione.

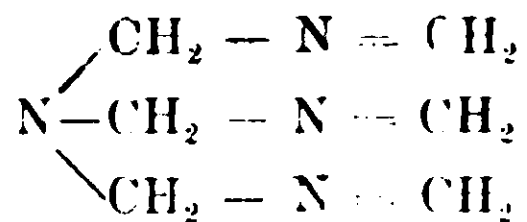
$$\overset{+}{C_6H_{13}N_4} + \overset{+}{H} + H_2O = \overset{++}{C_5H_{14}N_4} + CH_2O\,.$$

Il catione bivalente $\overset{++}{C_5H_{14}N_4}$, che corrisponde alla nuova ammina $C_5H_{12}N_4$, sarebbe dunque il prodotto immediato della scomposizione degli ioni dell'urotropina. Ma anch'esso si scomporrebbe in ammine più semplici e queste a loro volta si scomporrebbero successivamente sino ad arrivare ai prodotti ultimi di demolizione dei cationi $\overset{+}{C_6H_{13}N_4}$ (che sono $\overset{+}{NH_4}$ e CH_2O).

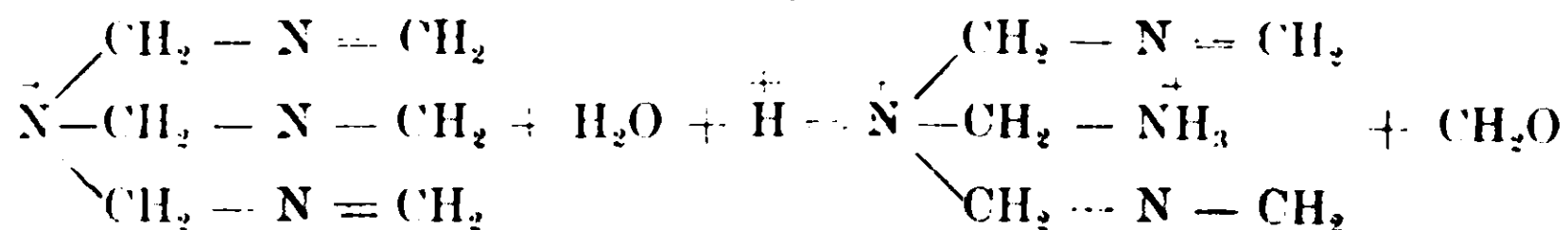
In un caso pare che si riesca a fermare la scomposizione sino alla prima ammina $C_5H_{12}N_4$, quando cioè la soluzione è poco acida ed è presente acido nitroso. In queste condizioni invero si riesce ad isolare una nitrosoammina a cinque atomi di carbonio $C_5H_{10}N_4(NO)_2$, corrispondente precisamente all'ammina $C_5H_{12}N_4$.

Dunque l'esistenza di questo nitroso derivato, oltre che confermare indirettamente la formazione del catione $\overset{++}{C_5H_{12}N_4}$ come prodotto intermedio della scomposizione, ci fa riconoscere la natura di ammina bisecondaria del composto $C_5H_{12}N_4$. E qui è da rilevare che una tale ammina si può formare quando si ammetta per l'urotropina una delle due formole cicliche proposte.

DELÉPINE,[1] VANT'HOFF[2]

DUDEN e SCHARFF[3]

([1]) Bull. Soc. chim. [3] t. 13, p. 128, 1895.
([2]) Ansichten.
([3]) Annalen 288. p. 218, 1895.

Invece secondo la formola di Lösekann (¹)

$$N \begin{cases} CH_2 - N = CH_2 \\ CH_2 - N = CH_2 \\ CH_2 - N = CH_2 \end{cases}$$

la reazione (2) dovrebbe dar luogo ad un'ammina primaria-terziaria

$$N \begin{cases} CH_2 - N = CH_2 \\ CH_2 - N - CH_2 \\ CH_2 - N = CH_2 \end{cases} + H_2O + \overset{+}{H} - N \begin{cases} CH_2 - N = CH_2 \\ CH_2 - \overset{+}{N}H_3 \\ CH_2 - N - CH_2 \end{cases} + CH_2O$$

con la quale evidentemente l'acido nitroso non potrebbe dare il dinitrosocomposto menzionato.

A favore delle formole cicliche parla inoltre il valore troppo basso della costante di affinità della base, da me determinato secondo il metodo di Bredig (²) e quello della birotazione del glucosio (³).

Secondo il primo metodo, mediante la nota formola

$$x = \frac{\lambda\ oss. - \lambda v}{\lambda_\infty - \lambda v}$$

si calcola il grado di idrolisi x note che siano la conducibilità equivalente λ oss. del sale idrolizzato (cloridrato d'urotropina), la conducibilità equivalente λv, alla diluizione v, del sale non idrolizzato (per la presenza d'un eccesso di base libera) e la conducibilità equivalente limite λ_∞ dell'acido (cloridrico).

Determinato x, mediante la formola

$$v \frac{1 - x}{x^2} = \frac{Kb}{Kw}$$

si calcola il rapporto $\frac{Kb}{Kw}$ tra la costante di dissociazione della base Kb e quella dell'acqua pura Kw.

Nelle mie esperienze mi attenni a due valori soltanto della diluizione v, ma per ciascun valore feci parecchie misure di conducibilità dei quali qui riporto i valori medi:

(¹) Chemiker Zeitung. 1891. vol. 14 — Bull Soc. Chim., (3) t. 13. pagina 213.

(²) Zeitschr. f. phys. Chem., 13. 237 (1894).

(³) Osaka, Zeitschr. f. phys. Chem., 35, 671 (1960) — Walden, B. B, 31. 4150 (1991).

Diluizione v	λoss.	λv	λ∞	$x = \frac{\lambda oss. - \lambda v}{\lambda\infty - \lambda v}$	$\frac{K\beta}{Kw} = v \frac{1-x}{x^2}$
32	101,7	96,2	410	$1,753 \times 10^{-2}$	$102,3 \times 10^3$
64	103,4	101,0	410	$2,395 \times 10^{-2}$	$108,9 \times 10^3$

ε (tempo in minuti)	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha\infty}{\alpha - \alpha\infty}$	$k = \frac{1}{\varepsilon} \log \frac{\alpha_0 - \infty}{\alpha - \alpha\infty}$
0	8 50	———	———
5	7,75	0,08822	0,0176
10	7,08	0,18578	0,0186
15	6,50	0,29260	0,0195
20	6,08	0,39055	0,0195
25	5,75	0,48681	0,0195
30	5,55	0,25758	0,0186
∞	4,42	Media	0,0187

ε (tempo in minuti)	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha\infty}{\alpha - \alpha\infty}$	$k = \frac{1}{\varepsilon} \log \frac{\alpha' - \alpha\infty}{\alpha - \alpha\infty}$
0	8,50	———	———
5	7,75	0,09242	0,0185
10	8,08	0,18470	0,0185
15	6,50	0,29210	0,0195
20	6,08	0,38607	0,0193
25	5,75	0,47512	0,0190
20	5,55	0,54307	0,0181
∞	4,42	Media	0.0188

Dal valore medio 105.6 $\times$ 10[3] del rapporto $\frac{Kb}{Kw}$, per

$$Kw = 1.2 \times 10^{-14} \ (^1)$$

si deduce

$$Kb = 1.3 \times 10^{-9}$$

Questo valore viene confermato dai risultati che fornisce il secondo metodo, quello cioè della birotazione del glucosio.

Con gr. 1.25 di glucosio puro e cm³ 5 di soluzione 0.25 N di urotropina preparai cm³ 25 di soluzione, della quale determinai il potere rotatorio in funzione del tempo. I valori ottenuti in due serie di esperienze, eseguite alla temperatura di 25°,, sono riportati nelle tebelle n. 9 e N. 10.

Come si scorge i valori medi della costante K nalla due sesie di misure sono concordanti. Indicando con Cb (= 5 $\times$ 10^{-2}) e Cg (= 0,278) rispettivamente le concentrazioni dell'urotropina e del glucosio, e applicando la formola

$$Kb = \varphi \frac{K^2}{Cb} \ (^2)$$

(dove φ per Cg = 0.278 ha il valore $\varphi = 2.17 \times 10^{-7}$) si calcola

$$Kb = 1.5 \times 10^{-9}$$

Questo valore della costante d'offinità concorda bene entro i limiti degli errori sperimentali, con quello ottenuto col metodo di Bredig.

Prendendo la media si può ritenere con sufficiente approssimazione che sia

$$Kb = 1.4 \times 10^{-9}$$

Risulta in conclusione che l'urotropina è poco più forte dell'anilina, la qual cosa ben s'accorda coll'ipotesi di base ciclica, mentre sembra inverosimile che, secondo la formola di Lösekann, derivando dalla trimetilammina per sostituzione dei tre atomi d'idrogeno con altrettanti gruppi $- N = CH_2$, il valose delle costante d'affinità si possa abbassare da 7.4 $\times$ 10^{-5}, che compete alla trimetilammina, sino a 1.4 $\times$ 10^{-9}, che è circa 50 000 volte più piccolo

(1) vant' Roff, Vorlesungen, I. pag. 127 (1898) — Walden, B. B., 34, 4193, 1961.

(2) Osaka, Zeitsohr. f. phys. Chem., 35, 694 (1900).

Le leghe ternarie di nichel-rame-oro.

Nota di P. DE CESARIS.

Sulle leghe binarie di nichel e oro ho esposto in un lavoro precedente i risultati delle mie esperienze: i due metalli sono parzialmente miscibili allo stato solido e le due soluzioni solide sature che si separano eutetticamente a 955° contengono rispettivamente circa l'8 e l'80 % di nichel (1).

Delle leghe di nichel-rame ho pure parlato in precedenza: esse sono costituite da soluzioni solide in tutte le proporzîoni dei due metalli componenti (2).

Le leghe di rame e oro furono studiate dapprima da Roberts-Austen e Kirke-Rose (3), i quali trovarono che i due metalli formano cristalli misti con una lacuna fra 18 e 73 % di rame. Dai valori di resistenza elettrica trovati da Matthiessen (4) per queste leghe, Kurnakow e Zemczuzny (5) furono invece indotti a ritenere che qui si avesse a che fare con miscibilità completa allo stato solido. Le loro esperienze termiche e micrografiche portarono infatti a questo risultato. Oggi perciò si ammette senz'altro che Cu e Au formano una serie continua di cristalli misti con un minimo a 884° e a circa 20 % di Cu.

Se si esclude la possibilità di formazione di un composto ternario nei miscugli dei tre metalli, possiamo facilmente prevedere quale sarà il tipo di diagramma di stato che dovrà presentare il sistema ternario di cui ci occupiamo. Si avrà cioè miscibilità completa allo stato liquido e parziale allo stato solido.

La lacuna di miscibilità allo stato solido partirà dal lato Ni-Au e andrà sempre restringendosi, a mano a mano che per aggiunta di Cu ci si interna nel triangolo delle concentrazioni, fino a scomparire. Allo stato solido le leghe ternarie si divideranno perciò in due ca-

(1) Gazz. chim. it. *43*, II, 609 (1913).
(2) Gazz. chim. it. *43*, II, 365 (1913).
(3) Prooc. Roy. Soc. *67*, 105 (1901).
(4) Pogg. Ann. *100*, 190 (1861).
(5) Zeit. Anorg. Ch. *54*, 158 (1907).

tegorie: quelle fuori la linea di lacuna, costituite dai due cristalli misti ternari saturi, di cui la composizione è data dai due punti coniugati uniti dalla retta di coniugazione che passa per il punto rappresentante il miscuglio che si considera.

L'esistenza di due serie di soluzioni solide ternarie sature porta con sè l'esistenza sulla superficie iniziale di solidificazione di una curva eutettica lungo la quale i miscugli che vi pervengono depositano le dette due soluzioni sature. Questa curva parte dall'eutettico binario Ni-Au e va verso il minimo binario Au-Cu senza però raggiungerlo: essa si arresta sulla superficie di fusione in un punto che dà la composizione del liquido ternario in equilibrio col solido ternario rappresentato dal punto limite della linea di lacuna.

La solidificazione dei miscugli dei diversi campi può procedere in quattro modi diversi, a seconda della posizione che essi occupano nel triangolo delle concentrazioni.

I miscugli contenuti dentro la zona di lacuna incominciano a solidificare separando un cristallo misto ternario, arrivano quindi sulla linea di equilibrio univariante e qui separano due soluzioni solide sature seguendo la linea fino a completa solidificazione. Le curve di raffreddamento di questi miscugli presentano un primo gomito corrispondente all'inizio di solidificazione, un secondo all'inizio di separazione di due solidi — e questi sono gomiti dovuti a rallentamento nella velocità di raffreddamento —, infine un terzo gomito dovuto all'aumento della velocità di raffreddamento quando termina la solidificazione del miscuglio.

I miscugli compresi fra la linea di lacuna, la linea di equilibrio univariante e la retta che congiunge il punto limite della linea di lacuna con l'estremo della linea di equilibrio univariante, separano dapprima un solido, arrivano dopo sulla curva eutettica e qui separano due solidi, i quali vanno successivamente variando di composizione fino a diventare tutto un solido omogeneo; quando questo succede, essi abbandonano la linea di equilibrio univariante e se ne allontanauo dalla parte opposta a quella per cui vi sono arrivati. Le curve di raffreddamento di questi miscugli presentano due gomiti dovuti a rallentamento nella velocità di raffreddamento all'inizio della separazione di uno e di due solidi, e due gomiti dovuti ad aumento nella velocità di raffreddamento quando il liquido abbandona la linea univariante, e quando termina la solidificazione.

I miscugli che non sono compresi nè nel primo nè nel secondo campo, ma che per un certo intervallo durante la solidificazione separano egualmente due solidi, si comportano come i precedenti, con la sola differenza che essi si allontanano dalla linea univariante nella stessa direzione per cui vi sono arrivati. Le curve di raffreddamento hanno lo stesso aspetto delle precedenti.

I miscugli che non appartengono a nessuna delle categorie precedenti descrivono cammini di solidificazione che si possono tracciare con le norme indicate da Schreinmakers [1], senza arrivare sulla linea univariante. Le curve di raffreddamento presentano qui un'intervallo di cristallizzazione con un gomito alla temperatura a cui si inizia la solidificazione, e un altro dovuto ad aumento nella velocità di raffreddamento, alla temperatura a cui ha fine la solidificazione.

Per stabilire un diagramma esatto nello spazio è necessaria la conoscenza precisa delle temperature a cui nei diversi miscugli i vari fenomeni sopra indicati si vanno compiendo. Questo però è possibile solo se la solidificazione avviene attraverso a successivi stati di equilibrio. Se così non è, e vedremo che appunto questo si verifica nel nostro caso, le superficie di equilibrio che stanno al disotto della superficie iniziale di solidificazione non si possono definire che con una certa approssimazione.

Le esperienze sono state eseguite nello stesso modo che ho indicato per le leghe di Ni - Cu - Ag.

Nella tabella che segue sono riportati i risultati delle esperienze.

[1] Zeit. Phys. Chem. *50*, 169 (1905): id. *51*, 517 (1905): id. *52*, 513 1905).

N. d'ordine	Composizione in % in peso			Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificaz.	
	Ni	Cu	Au				
1	10	10	80	952°	—	949°	—
2	10	20	70	972	—	935	—
3	10	30	60	993	—	942	—
4	10	40	50	1020	—	975	—
5	10	50	40	1050	—	980	—
6	10	60	30	1080	—	1005	—
7	10	70	20	1102	—	1020	—
8	10	80	10	1122	—	1065	—
9	20	10	70	1012	960°	945	—
10	20	20	60	1054	—	960	—
11	20	30	50	1098	—	975	—
12	20	40	40	1125	—	990	—
13	20	50	30	1158	—	1010	—
14	20	60	20	1162	—	1020	—
15	20	70	10	1178	—	1080	—
16	30	10	60	1085	—	—	1000°
17	30	20	50	1155	—	—	1030
18	30	30	40	1175	—	—	1020
19	30	40	30	1195	—	—	1048
20	30	50	20	1210	—	—	—
21	30	60	10	1220	—	—	—
22	40	10	50	1195	—	—	1015
23	40	20	40	1220	—	—	1040
24	40	30	30	1240	—	—	1040
25	40	40	20	1255	—	—	—
26	40	50	10	1268	—	—	—
27	50	10	40	1245	—	—	1040
28	50	20	30	1265	—	—	1030
29	50	30	20	1280	—	—	—
30	50	40	10	1290	—	—	—
31	60	10	30	1295	—	—	—
32	60	20	20	1330	—	—	—
33	60	30	10	1340	—	—	—
34	70	10	20	1360	—	—	—
35	70	20	10	1365	—	—	—
36	80	10	10	1385	—	—	—
37	5	15	80	940	—	930	—
38	5	20	75	940	—	928	—
39	5	25	70	950	—	930	—
40	5	30	65	960	—	928	—
41	10	15	75	960	—	940	—
42	10	25	65	990	—	960	—
43	15	5	80	960	—	950	—
44	15	10	75	975	—	955	—
45	15	15	70	993	—	950	—
46	15	20	65	1012	—	960	—

N. d'ordine	Composizione in °/₀ in peso			Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificaz.	
	Ni	Cu	Au				
47	20	5	75	980°	950°	940°	—
48	20	15	65	—	—	944	—
49	25	5	70	1030	960	946	—
50	25	10	65	1063	980	—	—
51	30	5	65	1080	980	950	—
52	5	5	90	960	—	950	—
53	17,5	7,5	75	975	—	950	—
54	12,5	12,5	75	960	—	950	—
55	12,5	2,5	85	952	—	948	—
56	7,5	7,5	85	950	—	948	—

Nel diagramma della fig. 1 sono riportate le temperature iniziali di solidificazione e sono tracciate le isoterme di 25 in 25 gradi. Come si vede, la superficie iniziale di solidificazione risulta di due

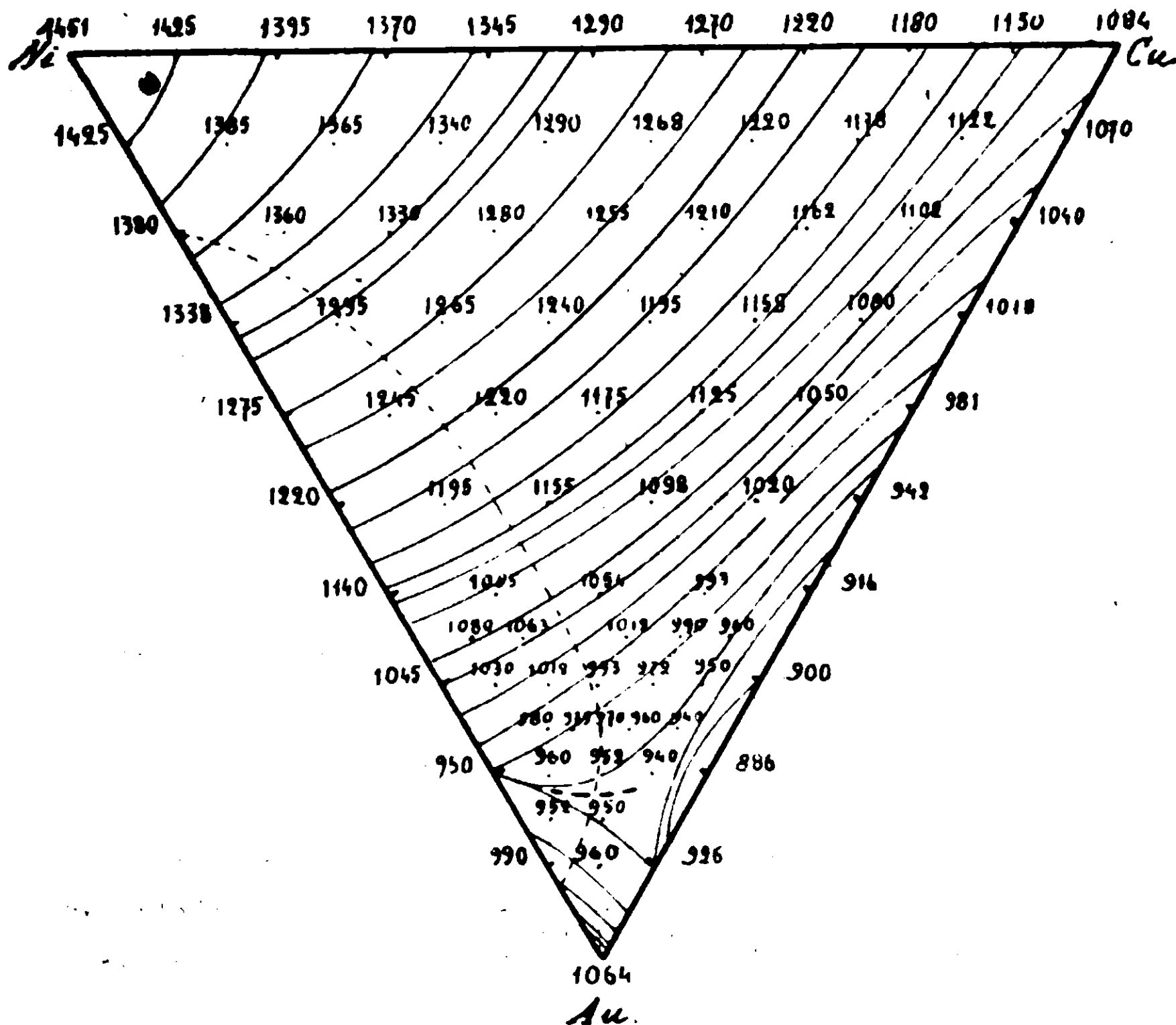



Fig. 1

falde, una molto, e l'altra poco estesa, le quali si raccordano lungo un tratto di superficie quasi pianeggiante, dove evidentemente viene a trovarsi la linea di equilibrio univariante.

Come ho già fatto osservare in precedenza, la composizione dei solidi che si vengono separando durante la cristallizzazione dei miscugli fusi non corrisponde a veri stati di equilibrio; perciò i cammini che i punti rappresentativi dei liquidi descrivono sulla superficie iniziale di solidificazione non sono quelli che essi dovrebbero teoricamente seguire. Ne viene di conseguenza che i secondi gomiti sulle curve di raffreddamento corrispondono a temperature diverse da quelle reali di equilibrio, e quindi dei dati che si ricavano dall'analisi termica solo quelli che si riferiscono alla temperature iniziali di solidificazione possono essere utilizzati per la costruzione del diagramma. Naturalmente questo inconveniente si verifica, a seconda dei casi, in misura maggiore o minore: nelle esperienze sopra riportate esso è specialmente notevole nelle leghe 16, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 27, 28, le quali presentano secondi gomiti che sono inconciliabili con tutto il resto dei risultati sperimentali. Le temperature dei secondi gomiti di queste leghe sono perciò segnate non in colonna, ma a parte, in margine.

Probabilmente qui, oltre a non raggiungersi equilibrio tra massa fusa e corpo di fondo, si verifica qualche cosa di analogo a quanto ha osservato Sahmen [1] nelle leghe di Mu-Cu: in un primo intervallo cioè si separano cristalli misti con poco rame, con che il punto rappresentativo del liquido si porta notevolmente verso il lato Cu-Au; qui la superficie di fusione è meno incurvata e perciò la quantità di solido che cristallizza da un liquido che vi è pervenuto è, per l'abbassamento di ogni grado, maggiore di quel che all'inizio della solidificazione, e si ha così uno sviluppo maggiore di calore che si palesa con un nuovo rallentamento sulla curva di raffreddamento.

Per tutto questo, onde stabilire almeno con una certa approssimazione i limiti della lacuna di miscibilità, sono ricorso all'aiuto delle osservazioni microscopiche.

Un gran numero delle leghe di cui sono riportate nella tabella le temperature caratteristiche, e ancora varie altre di composizione opportuna preparate espressamente, sono state divise in due metà, e

[1] Zeit. Anorg. Ch. 57, 20 (1908).

dell'una si è osservata la struttura senza far subire ad essa nessun altro trattamento, dell'altra invece dopo prolungata ricottura. Questa è stata per tutte prolungata per tre giorni alla temperatura di 820° in forno Heraeus. Dal confronto fra la struttura della lega prima e dopo la ricottura si è potuto così dedurre se la lega è interna od esterna al campo di parziale miscibilità allo stato solido; infatti ogni lega esterna alla lacuna di miscibilità, qualunque sia stato il suo processo di solidificazione, ricotta per un tempo sufficiente, deve diventare perfettamente omogenea, mentre ogni lega interna al campo di miscibilità parziale, comunque a lungo sia lasciata a maturare, si mostrerà sempre risultante di due elementi di struttura.

Le osservazioni sono state lunghe e minuziose; sono state studiate tutte le leghe contenute fra il lato Ni-Au e il 30 % di Cu. Con molta approssimazione la posizione e la forma della linea limite della lacuna sono quelle indicate dalla linea tratteggiata della fig. 1.

A dimostrarlo ricorderò qui che, mentre la lega Nr. 31 presenta oltre il costituente primario anche un secondo costituente con struttura eutettica caratteristica, la lega Nr. 28, malgrado abbia parti che vengono più attaccate (reattivo di attacco: acido nitrico di media concentrazione) e parti che lo sono meno, pure nè le une nè le altre mostrano una struttura eutettica. Perciò la Nr. 31 appartiene al campo di miscibilità incompleta, mentre la Nr. 28 è già fuori la linea di lacuna e appartiene al campo di miscibilità completa allo stato solido.

Lo stesso si osserva nelle strutture delle coppie di leghe vicine, Nr. 27 e Nr. 23, Nr. 22 e Nr. 17, Nr. 16 e Nr. 10: le Nr. 27, 22 e 16, che contengono tutte il 10 % di Cu, sono nel campo di miscibilità incompleta, le Nr. 23, 17 e 10 che contengono il 20 % di Cu, se sufficientemente ricotte, possono risultare costituite da una soluzione solida omogenea. Le fig. 1, 2 della tavola I riproducono la struttura rispettivamente delle leghe 22, 17, tutte e due ricotte a lungo nella maniera avanti indicata: la lega 22 resta in notevole misura eterogenea, mentre l'eterogeneità della 17 sparisce quasi completamente con la ricottura.

Le leghe Nr. 46, 42, 45, 2 non ricotte appaiono costituite da due elementi di struttura diversamente attaccabili dai reattivi ed a contorni evanescenti. Dopo ricotture esse assumono tutte un aspetto di grande omogeneità. Le fig. 3, 4 della tavola I riproducono la struttura

della lega 45 prima e dopo la ricottura, e le fig. 5 e 6 la struttura rispettivamente delle leghe 42 (senza ricottura) e 2 (dopo ricottura e con un attacco molto forte)

Dalle fig. 3 e 4 risulta evidente la omogeneizzazione della soluzione solida prodotta dalla ricottura. L'aspetto della fig. 5, riferentesi alla lega 42 non ricotta, dimostra che la composizione dei granuli di soluzione solida è qui notevolmente omogenea anche senza la ricottura.

La lega Nr. 48 deve essere dentro la zona di lacuna, ma non molto lontana dalla linea limite, perchè la ricottura lascia solo una piccola quantità di costituente a struttura eutetica.

Le leghe Nr. 56 e Nr. 52 appartengono al campo di completa miscibilità, perchè, ricotte, appaiono perfettamente omogenee.

Queste osservazioni portano, come ho detto, ad assegnare alla linea di lacuna la posizione indicata nella fig. 1.

Difficile è anche precisare la posizione della linea di equilibrio univariante, perchè, come ho detto, la superficie di fusione è pianeggiante in corrispondenza di essa; il suo andamento risulta però da quello delle isoterme della superficie di fusione, e non può essere molto diverso da quanto è indicato a tratti grossi nella fig. 1.

Per dare un'idea della forma delle altre superficie caratteristiche che — oltre quella iniziale di solidificazione — si incontrano nel diagramma nello spazio, in fig. 2, 3, 4 sono riportati i diagrammi di tre sezioni di esso tagliate in corrispondenza, rispettivamente, del 20 % di Au, del 10 % di Cu e del 20 % di Ni.

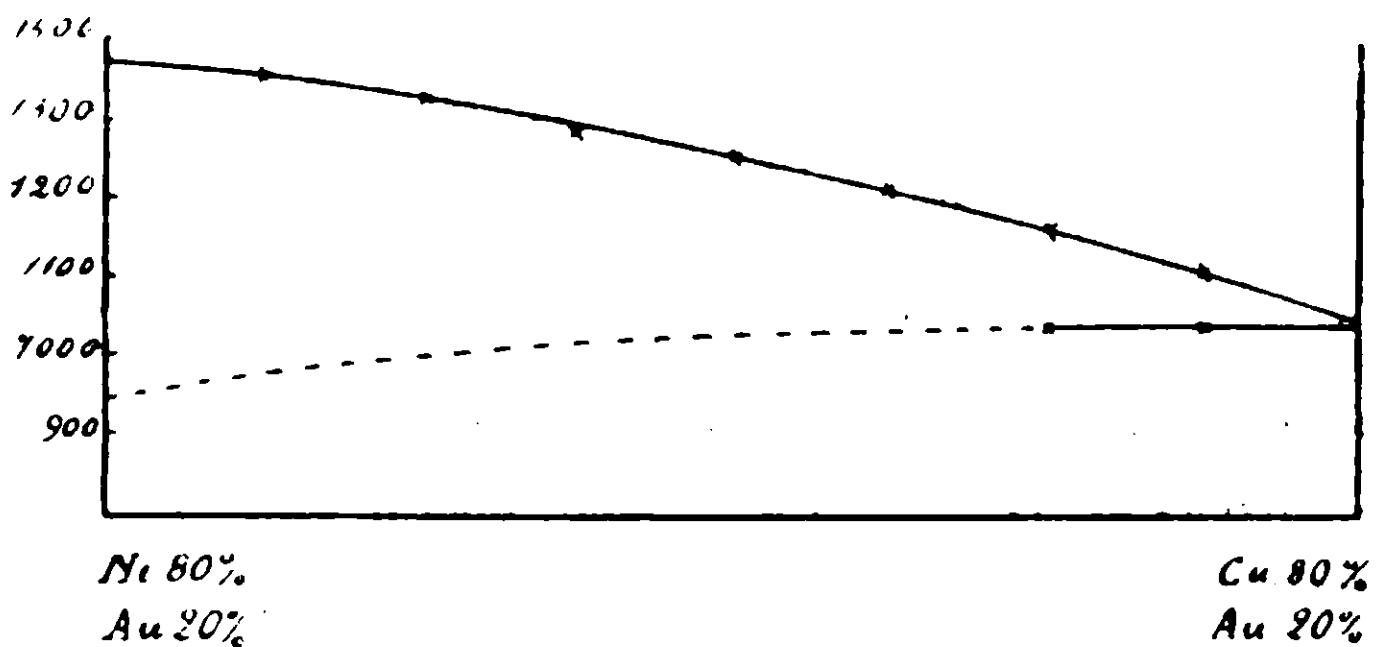



Fig. 2

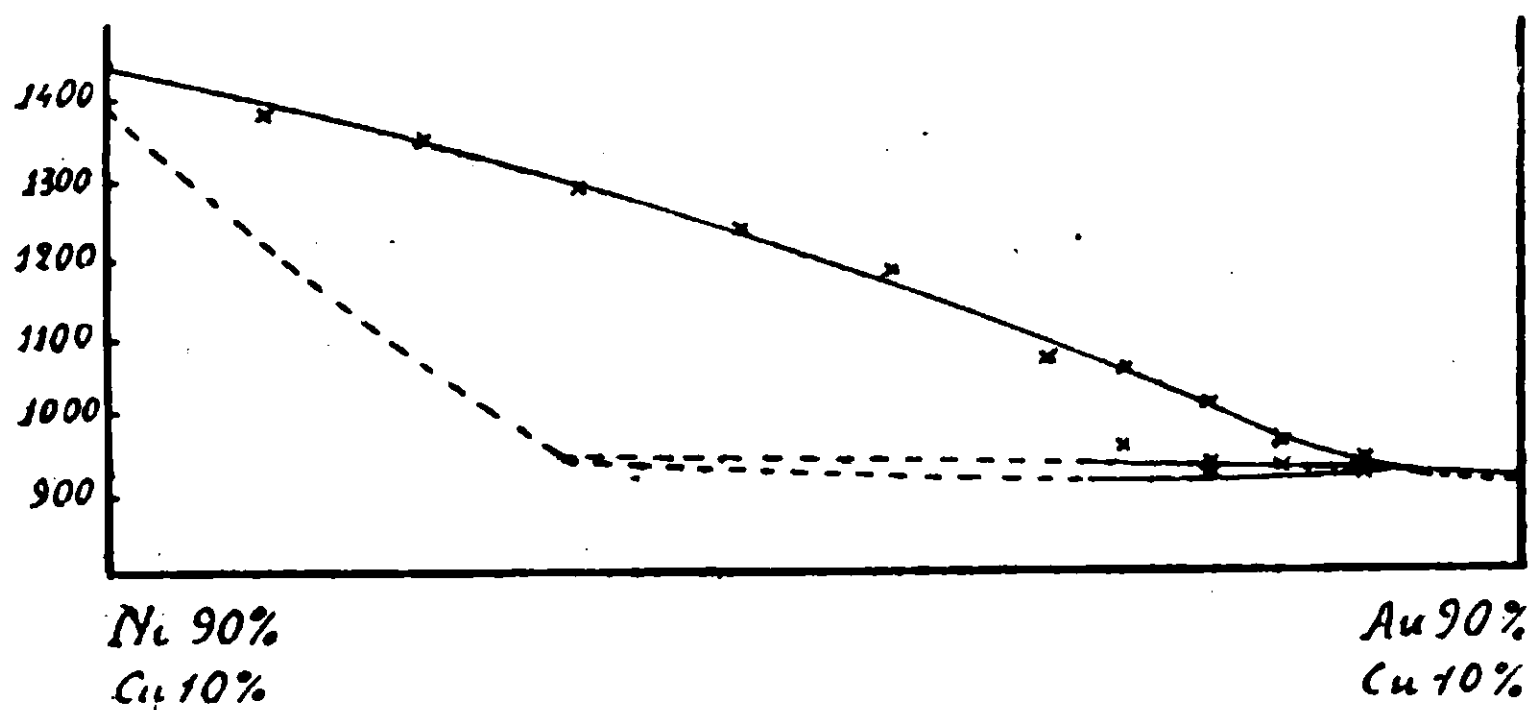



Fig. 3

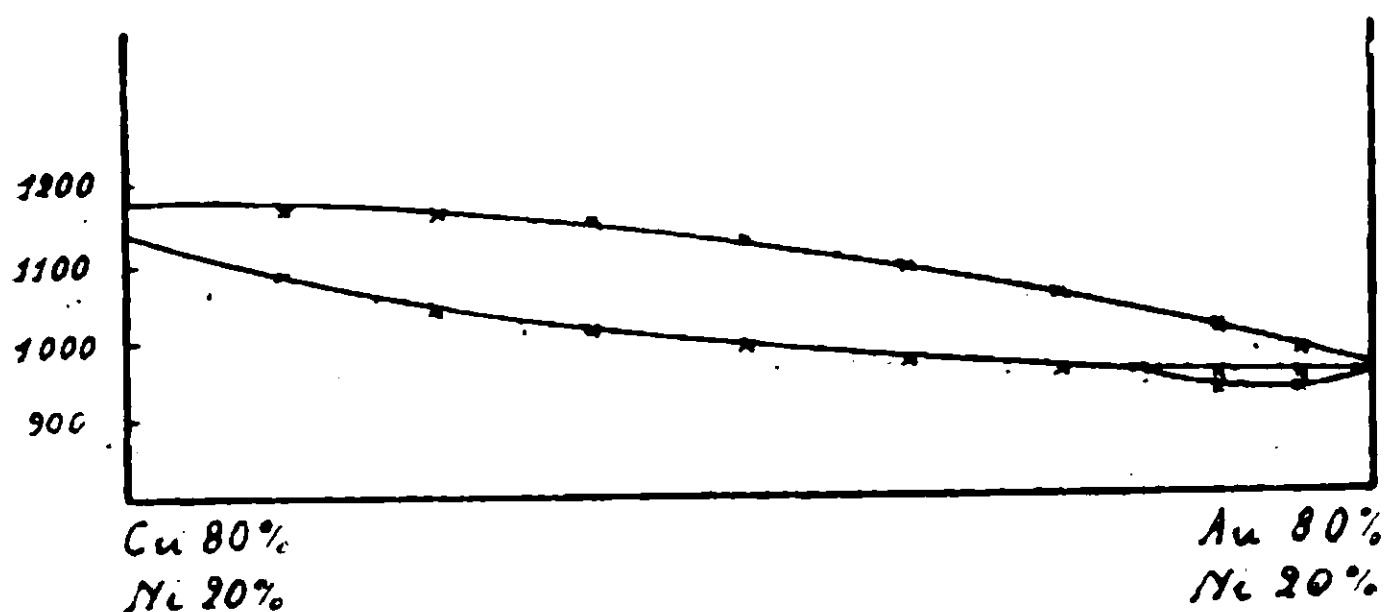



Fig. 4

In questi diagrammi alcuni tratti delle curve intersezioni delle superficie di fine di solidificazione di un solido e di inizio e fine di solidificazione di due solidi, sono idealizzati, perché, per l'accennata mancanza di equilibrio tra massa fusa e corpo di fondo durante la solidificazione, non è possibile ricavare dalle curve di raffreddamento dati sufficienti per costruirle completamente per punti.

Le parti non dedotte dai risultati sperimentali sono tratteggiate.

Roma — Istituto chimico della R. Università.

Studi sulle soluzioni colloidi.

III. Influenza dei collodi sulla dissociazione degli elettroliti.

Nota di E. PATERNÒ e M. CINGOLANI.

Il primo che si sia occupato di questo argomento crediamo sia stato il prof. M. G. Levi [1], il quale ha determinato il punto di congelamento e la conducibilità elettrica di soluzioni di ioduro e cioruro potassico in presenza di gelatina, agar-agar, e acido silicico. Dalle sue esperienze, in vero non molto numerose ed in soluzioni troppo diluite (da 0,6 a 2,50 %), è venuto alla conseguenza che *la dissociazione in soluzioni colloidi avviene nello stesso modo e nello stesso grado che in soluzione acquosa.*

Ma il problema era stato indirettamente trattato da altri con lo studio dell'influenza dei colloidi sull'attrito interno delle soluzioni, e sulla velocità di reazione: nè bisogna dimenticare che Graham, e, dopo di lui, Voigtländer [2] avevano trovato che la velocità di diffusione dei cristalloidi avviene con la stessa rapidità nell'acqua sola od in soluzione di colloidi (gelatina).

Per quanto riguarda l'azione sulla velocità di reazione Reformatsky [3] aveva studiato la catalisi dell'acetato di metile con l'acido cloridrico, anzichè in soluzione acquosa in soluzione di agar-agar ad 1,25 %, e Levi la velocità d'inversione con acido cloridrico dello zucchero di canna, in presenza di acido silicico colloide al 2 %; e l'uno e l'altro erano venuti alla conclusione che il colloide non esercita alcuna influenza.

Noi abbiamo alcuni anni addietro ripreso lo studio di questo argomento e delle nostre esperienze abbiamo fatto cenno sino dal 1910 [4]; ma nel frattempo veniva pubblicato un esteso lavoro di M. Richter [5].

In questo lavoro, molto ricco di dati sperimentali, il Richter esamina prima l'andamento del numero di trasporto del cloro in soluzioni di LiCl, KCl, HCl in presenza di peptone (da 0,0380 ad 1,2166 %), di gomma arabica (dal 0,4617 al 14,7722 %) di gelatina

(1) Gazz. chim t. 30. II, p. 64.
(2) Zeit. f Phys. Chem. t. III, 316, 1889.
(3) Zeit. f. Phys. Chem. t. VII. 36, 1891.
(4) Paternò, Gazz. chim. t., II, 40, 537.
(5) Zeit. f. Phys. Chem. t. LXXX, p. 419, 1912

(dal 0,4076 al 13,0420 %), di agar-agar (dal 0,0180 al 0,58 %) e conclude che la *presenza del colloide diminuisce il numero di trasporto* e tanto più quanto maggiore è la proporzione dei colloide: l'effetto maggiore si ha con l'agar-agar, il minore col peptone.

Studia in seguito la conducibilità di LiCl, KCl ed HCl in presenza dei colloidi precedenti, ed anche in questo caso conchiude che vi è una diminuzione nella conducibilità, diminuzione che è più sensibile con la proporzione del colloide: il maggiore abbassamento si ha pure con l'agar-agar.

L'attrito interno aumenta per aggiunta di colloide.

Questi risultati del Richter conducono adunque alla conseguenza opposta del Levi.

A conclusioni analoghe sono giunti recentemente M. Raffo e G. Rossi [1]. In uno studio sulla influenza dello zolfo colloidale sulla conducibilità elettrica di alcuni elettroliti, questi autori hanno trovato che lo zolfo diminuisce enormemente la conducibilità dell'acido solforico e del solfato di sodio, ed in minore proporzione quella dei solfati di litio e di potassio, mentre aumenta la conducibilità di altri sali, quali i clorurí di litio, potassio e sodio ed il nitrato di sodio: ma le ipotesi da essi fatte, che l'acido solforico ed il solfato di sodio nella soluzione colloidale di zolfo si trovano in uno stato elettrico tutto speciale, rende per lo meno incerte le loro deduzioni.

I metodi che, come si vede, sono stati messi in opera per studiare l'influenza dei colloidi sulla dissociazione degli elettroliti, sono essenzialmente lo studio dei numeri di trasporto, della conducibilità (studiata oltrechè dagli autori accennati anche dal Dumanski), della velocità di reazione e della crioscopia.

Per quanto concerne la velocità di reazione, a noi non sembra che lo studio di questa proprietà possa condurre a risultati attendibili, perchè i colloidi possono funzionare, anzi taluni funzionano, senza dubbio da catalizzatori, e perciò l'aumento della velocità di reazione può essere una proprietà specifica di una data sostanza. Ed in quest'ordine d'idee deve forse tenersi conto delle osservazioni di Raschig sulla formazione dell'idrazina [2].

Lo studio della conducibilità e dei numeri di trasporto dà luogo a molte considerazioni. I colloidi non sono mai privi di sostanze mi-

(1) Gazz. Chim. t. 42, II, 326.
(2) Chem. Zeit. 31, 926, 1907.

nerali, essi hanno proprietà assorbenti per l'acqua e per i sali [1], e però lo stato di equilibrio di una soluzione contenente un colloide ed un sale minerale è, almeno per ora, assai indeterminato; la determinazione di conducibilità in queste condizioni può dar luogo a risultati fallaci, e non è possibile dal comportamento separato di una soluzione salina e di una di un colloide, trarre delle conseguenze sul comportamento del miscuglio.

A noi è sembrato, per questa e per altre considerazioni, che il metodo forse più concludente era quello della crioscopia, ed abbiamo bentosto, dopo talune esperienze, abbandonato quello della conducibilità, per concentrare le nostre ricerce sul comportamento crioscopico di alcuni sali in presenza di colloidi.

Le nostre esperienze sono state molto numerose. Come orientamento nelle ulteriori ricerche abbiamo cominciato l'esame di una sostanza nettamente non elettrolita in presenza di taluni colloidi ed anche di cristalloidi non elettroliti od elettroliti. Abbiamo all'uopo scelto lo zucchero di canna, e dopo averne determinato la variazione del punto di congelamento con la concentrazione, ne abbiamo studiato le variazioni in presenza di alcool, di glicerina e di acido acetico dal 2,5 al 10 $^0/_0$, e poi di al bumina e di acido tannico in varie proporzioni.

Tralasciamo per ora i risultati parziali di queste ricerche, perchè abbiamo ancora su di esse alcuni dubbi da chiarire, e particolarmente dobbiamo renderci conto del fatto che, mentre Raoult [2] per soluzioni di zucchero in acqua dal 10,62 al 38,46 $^0/_0$, ha ottenuto come media la costante 18,4, e Pfeffer [3] ha trovato che, lo zucchero di canna ha la pressione osmotica normale, noi in numerose serie di esperienze, per la costante K dello zucchero nell'acqua abbiamo ottenuto:

21,89 — 21,99 — 21,33 — 21,75

Salvo a risolvere questo ed altri dubbi, dalle nostre esperienze risulta però che sull'andamento del diagramma dello zucchero una apparente, leggiera influenza, dovuta evidentemente al fatto che si tratta di equilibri ternari, esercitano l'alcool, la glicerina e l'acido acetico, nessuna l'albumina e l'acido tannico.

(1) Vedi Nota precedente di Paternò e Salimei.
(2) Annales de Chimie et de Physique, [5] 28, 135 - 1883.
(3) Nernst - Traité de Chimie générale t. I - pag. 150.

Per le ulteriori ricerche abbiamo scelto principalmente come elettrolita il cloruro potassico, ed abbiamo fatto due serie di esperienze In una, dopo aver studiato il comportamento del cloruro potassico nell'acqua, abbiamo esaminato le possibili variazioni per l'aggiunta dei colloidi nell'altra, dopo aver determinato la temperatura di congelamento di un'appropriata solusoluzione di alcuni elettroliti, abbiamo seguito le variazioni che subiva per l'aggiunta dei colloidi.

Aggiungiamo finalmente alcune determinazioni di conducibilità elettrica di soluzioni di cloruro potassico in presenza di acido tannico.

1 — Esperienze con cloruro potassico

Dopo aver determinato il comportamento del cloruro potassico in acqua col variare della concentrazione, abbiamo fatto lo stesso studio in soluzione di gomma arabica, di destrina e di acido tannico calcolando la concentrazione del cloruro rispetto alla sola acqua e non al peso della soluzione del colloide. Le esperienze fatte sono state molto numerose, perchè abbiamo sperimentato con soluzioni dei tre colloidi da concentrazioni assai piccole a concentrazioni molto grandi, abbiamo sperimentato con gomma, destrina e tannino disseccati a temperatura ordinaria, nel vuoto, sopra acido solforico, oppure a 120° in stufa per la gomma e la destrina, e nel vuoto a 100° in presenza di anidride fosforica per il tannino. E quest'ultimo in alcune esperienze era stato purificato col processo di Pelouze, in altre con quello di Fischer.

Crediamo inutile trascrivere tutti i dati relativi a queste esperienze, e ne daremo invece alcuni soltanto che rappresentano come il tipo di ogni gruppo.

I — Cloruro potassico in acqua

Concentrazione %	Abbassamento	$K = \left(\frac{\Delta}{C} M\right)$
0,855	0°,42	36,64
1.939	0,92	35,39
3.585	1,73	36.01
7,734	3,41	34.50
10,339	4,68	33,77
12,299	5,56	33,91
14.274	6,19	32,35

2 — Cloruro potassico in acqua e glicerina

Col cloruro potassico solo. passando dalla concentrazionene del 2 % a quella del 15 % si ha una diminuzione della costante di 3 unità all'incirca. Con l'aggiunta del 5 e del 10 % di glicerina l'andamento del diagramma è perfettamente corrispondente.

3 — Cloruro potassico e albumina

Furono adoperate soluzioni di albumina al 3,8 ad al 4,8 % e cloruro potassico dal 2 a più del 3 %. L'andamento del diagramma non ne viene modificato sensibilmente.

4 — Cloruro potassico in destrina

Abbiamo fatto alcune esperienze con destrina di Kahlbaum senza disseccarla, però determinandone l'acqua e tenendone conto sia per calcolare il peso della destrina, sia per calcolare il peso del solvente.

Le esperienze furono fatte con aggiunta del 4,39 — 8,73 — 17,56 — 26,34 % di destrina calcolata secca e con una proporzione di cloruro potassico per ciascun gruppo variabile dal 2 al 15 %.

In tutte queste esperienze abbiamo osservato che la variazione della costante è molto meno sensibile colla variazione della concentrazione del cloruro potassico. che non sia nella semplice soluzione acquosa ; nelle soluzioni sino al 17,56 % di destrina non raggiunge mai più di 1,5 e nelle soluzioni più concentrate, 26,34 %. varia appena di una unità, quando la concentrazione del cloruro potassico va dal 2 sino al 13 %.

Daremo i dati di solo tre gruppi di esperienze fatte con destrina previamente disseccata a 120°.

a) Destrina 5,87 % — Punto di congelamento — 0°,05.

KCl %	abbassamento	costante
0,652	0°,34	38,93
6,208	2,84	34.12
10,110	4,61	34.01
12,600	5,59	33,09

b) Destrina 11,27° — Punto di congelamento — 0°,11.

KCl °/₀	abbassamento	costante
0,447	0°,20	33,38
1,963	0,88	33,44
3,559	1,58	33,12
5,674	2,51	33,00
8,085	3,58	33,02
13,615	5,89	32,28

c) Destrina 23.65 °/₀ — Punto di congelamento — 0°,18.

4,705	1°,98	31,40
8,795	3,65	30,80
13.800	5,70	30.81
18,274	6.20	30,27

5 — Cloruro potassico e gomma arabica.

Anche in questo caso abbiamo fatto numerose esperienze; nel maggior numero delle nostre esperienze abbiamo adoperato gomma arabica polverizzata, abbiamo determinato la perdita di peso, che subisce nel vuoto in presenza di acido solforico (12,26 °/₀), e abbiamo tenuto conto di quest'acqua nel calcolo; in altre la gomma arabica ben polverizzata era prima disseccata a 120°.

Furono, come per la destrina, fatte numerose serie di esperienze aggiungendo gomma arabica dal 4 al 35 °/₀ e con cloruro potassico dal 2 al 18 °/₀.

Anche in questo caso il diagramma ha quasi sempre lo stesso andamento.

Daremo soltanto i dati di due gruppi di esperienze fatte con gomma arabica disseccata a 120°.

a) Gomma arabica al 6,13 °/₀ — Punto di congelamento — 0°,04.

0,874	0°,41	35,02
2.885	1,35	34,91
6,330	2,89	34,07
13,397	5,95	33,13

b) Gomma arabica 27,19 °/₀ — Punto di congelamento — 0°,21.

1,44	0°,68	35,22
5,55	2,61	36,04
12,95	6,14	35,36
14,86	7,01	35,19

6 — Cloruro potassico ed acido tannico.

Anche questo gruppo di esperienze è stato molto numeroso. Abbiamo operato con soluzioni di acido tannico al 5, 10, 20, 30, 40 %, alle quali si aggiungeva man mano dall'1 al 15 e qualche volta anche al 20 % di cloruro potassico. La costante è andata man mano diminuendo con l'aumento della quantità di acido tannico, ma per ciascuna concentraziene la costante nella soluzione di acido tannico al 5 % variava di circa tre unità per aggiunta di cloruro potassico da 1 al 12 %, di una unità nelle soluzioni di acido tannico al 10 %, ed alle concentrazioni superiori al 30 % mutava di segno, cioè aumentava invece di decrescere con l'accrescimento del cloruro potassico, sino a circa 2 unità, come avviene con lo zucchero in soluzione in acqua ed alcool, glicerina ed acqua. Ma, indipendentemente dal potere assorbente dell'acido tannico, influisce in queste esperienze il fatto che l'acido tannico in soluzioni appena mediocremente concentrate diventa denso, ed in soluzioni più concentrate è addirittura pastoso, onde difficilissima ne è l'agitazione ed incerte sono le determinazioni del punto di congelamento.

È bensì vero che il cloruro potassico, come abbiamo potuto constatare, rende le soluzioni di acido tannico meno vischioso. Il fatto non è nuovo ed era stato osservato dal prof. M. Albanese sino dal 1903 con le soluzioni di acido arabico per aggiunta di cloruro di sodio e di potassio. Ma le difficoltà di operare con soluzioni di acido tannico concentrato è tale, che i risultati debbono essere dichiarati sospetti. In ogni modo anche per l'acido tannico ci limiteremo a dare tre gruppi di esperienze, nelle quali fu sempre adoperato acido tannico di Fischer perfettamente disseccato.

a) Soluzione di tannino al 6,49 % — Punto di congelamento — 0°,04.

Concentrazione	abbassamento	costante
3,708	1°,76	36,23
6,596	3,06	34,61
10,829	5,01	34,51
17,075	7,95	34,77

b) Soluzione di tannino 11,67 % — Punto di congelamento — 0°,04.

Concentrazione	abbassamento	costante
1,081	0°,47	32,43
3,175	1,38	32,43
7,409	3,16	31,82
14,543	6,40	32,83

c) Soluzione di tannino al 25,93 % — Punto di congelamento — 0°,06.

2,330	1°,60	40,73
6,276	3,47	41,25
10,915	5,88	40,19

Le conseguenze che possono trarsi da queste esperienze sono:

1° Che la gomma arabica non modifica la costante di abbassamento del cloruro potassico, ma la rende forse più regolare col variare della concentrazione. La media della costante pel cloruro potassico in acqua (da 0,85 a 14,27 %) è 34,6; in presenza del 6,13 % di gomma (da 0,87 a 13,40 %) diviene 34,2, per salire con gomma arabica al 27,19 % (da 1,40 a 14,86 %) a 35,4.

2. La destrina anch'essa in soluzioni non molto concentrate si comporta quasi come la gomma.

In soluzione di destrina al 5,87 % la costante è 35 0, per soluzione ail'11,27 % diventa 33,0 e per soluzioni a 23,65 % scende a 30.8.

3. Per l'acido tannico il fenomeno è meno regolare. In soluzione al 6,5 % non produce alcuna modificazione, e la costante da 34,6 diviene 35,0, scende a 32,4 per risalire, per la concentrazione del 25,93, a 40,7. Ed eliminando per la incertezza delle determinazioni l'ultimo gruppo di esperienze, e restringendoci alle prime due soltanto, si avvera lo stesso fenomeno che con la destrina.

Ora, facendo per un momento astrazione da altre cause disturbatrici, è evidente che questa variazione della costante, che è una funzione della concentrazione della soluzione, deve attribuirsi alla azione absorbente della sostanza colloide rispetto al sale, che conduce alla diluizione della soluzione, o alla proprietà absorbente verso l'acqua, che ne produce la concentrazione, o a tutti e due i fenomeni insieme in rapporto che non è possibile determinare; onde il fatto che, p. es., per soluzioni di acido tannico all-11,67 % si ha una

diminuzione della costante rispetto a quella ottenuta con soluzione al 6,49 % è prova che in queste condizioni il colloide absorbe relativamente più sale che acqua, mentre che in proporzione del 25,93 %, come era da aspettarsi, absorbe relativamente più acqua che sale. Il confronto poi dei risultati ottenuti per la destrina e la gomma con quelli avuti col tannino, prova, ciò che risulta da altri fatti, che la facoltà absorbente della destrina è molto minore di quella del tannino, e più spiccata verso il sale che verso l'acqua, e quella della gomma è ancora molto minore.

Oltre a ciò, dato l'assorbimento del sale per parte del colloide, gli abbassamenti termometrici diminuiscono rispetto a quelli dell'elettrolita solo, ed i quozienti abbassamento concentrazione in ogni serie di misure vengono a differire fra loro meno di quello che avviene se non vi è assorbimento, e quindi il valore K oscilla in limiti più ristretti, come abbiamo così nettamente osservato nelle soluzioni di cloruro potassico e destrina.

Questo comportamento richiama ed è analogo a quello che hanno osservato Jones ed i suoi collaboratori intorno al comportamento crioscopico di alcuni sali in soluzione acquosa concentrata.

II. Elettroliti vari e Colloidi.

In queste esperienze si operò come segue.

Si prepararono delle soluzioni dei vari sali titolate in modo da presentare un punto di congelamento inferiore a 1° e superiore a 3°, e, dopo averne aggiunto un determinato volume (20 cc.) ad un peso determinato della sostanza colloide, si osservò la variazione della temperatura di congelamento.

L'acido tannico adoperato era stato purificato col metodo di Fischer e disseccato nel vuoto a 100° in presenza di anidride fosforica. In qualche esperienza fu pure adoperato acido tannico di Kalbaum disseccato prima a 100°, e poi a 120° sino a peso costante. La destrina era destrina solubile di Kahlbaum, ed era stata completamente disseccata a 120°. Anche la gomma era stata disseccata a 120°

I. - Acido tannico e cloruro, solfato e fosfato potassico.

a) Cloruro potassico ed acido tannico.

La soluzione conteneva 6,019 % di KCl ed il suo punto di congelamento fu trovato a — 2°,69.

Acido tannico %	temp. di congelam.	Differenza
1,10	— 2°,68	+ 0,01
5,43	— 2,69	0,00
11,85	— 2,67	+ 0,02
13,45	— 2,65	+ 0,04

b) Solfato potassico ed acido tannico.

Soluz. di K_2SO_4 al 5,98 %. Temp. di cong. — 1°,27

Acido tannico %	temp. di congelam.	Differenza
5,52	— 1°,25	+ 0,02
11,74	— 1,21	+ 0,06
16,10	— 1,17	+ 0,10
16,86	— 1,17	+ 0,10

c) Fosfato bipotassico ed aoido tannico.

La soluzione di K_2HPhO_4 era al 12,76 %: temperatura di congelamento — 2°,37.

Acido tannico %	temp, di congelam.	Differenza
4,52	— 2°,17	+ 0,20
6,34	— 2,15	+ 0,22
6.58	— 2,25	+ 0,22
9,10	— 2,12	+ 0,25

II.' — Destrina e cloruro, nitrato, solfato e fosfato potassico.

a) Cloruro potassico e destrina.

La soluzione di KCl era la medesima del 1,a) — 2°,69.

Destrina %	temp. cong.	Differenza
1,50	— 2°,73	— 0°,04
4 10	— 2,72	— 0,03
4 70	— 2,73	— 0,04
12,10	— 2,72	— 0,03
19.50	— 2,73	— 0,04

b) Solfato potassico e destrina.

La soluzione di K_2SO_4 era la medesima della esperienza 1. b (— 1°,27).

Destrina %	temp. cong.	Differenza
4,42	— 1°,31	— 0°,04
6,90	— 1,31	— 0,04
11,98	— 1,35	— 0,08
12,50	— 1,36	— 0,09

c) Fosfato bipotassico e destrina.

La soluzione precedente (— 2°,37)

Destrina %	temp. cong.	Differenza
3,20	— 2°,35	+ 0°,02
5,54	— 2,35	+ 0,02
9,92	— 2,36	+ 0,01
14,38	— 2,30	+ 0,07

d) Nitrato potassico e destrina.

La soluzione del nitrato era al 10,41 e congelava a — 2°,69.

Destrina %	temp. cong.	Differenza
4,30	— 2°,68	+ 0°,01
8,70	— 2,69	+ 0,00
13,22	— 2,65	

III. Gomma arabica e sali.

a) Cloruro potassico e gomma arabica.

La gomma arabica era stata disseccata a 120°.

La soluzione di cloruro potassico era al 30,22 % e congelava a — 2°,67.

Gomma %	temp. congel.	Differenza
3,20	— 2°,72	— 0°,05
10,52	— 2,76	— 0,00

b) Solfato potassico e gomma arabica.

La soluzione del solfato era la precedente (— 1°,27).

Gomma %	temp. cong.	Differenza
4,66	— 1°,27	0°,00
10,18	— 1,27	0.00

c) Fosfato bipotassico.

Soluzione precedente e congelamento — 2°.38.

Gomma %	temp. cong.	Differenza
4,94	— 2°,32	+ 0°,06
10,54	— 2,34	+ 0,04

d) Nitrato potassico e gomma arabica.

Soluzione precedente che congelava a — 2°,69.

Gomma %	temp. cong.	Differenza
4,94	— 2°,71	— 0°,02
12,12	— 2,72	— 0,03

Passando in rassegna i risultati di queste esperienze si scorge che l'abbassamento nel punto di congelamento del cloruro potassico prodotto dall'acido tannico, dalla destrina e dalla gomma si confonde in alcuni casi con quello, che queste sostanze producono nell'acqua pura, ed è sempre ad esso molto prossimo.

Lo stesso può dirsi per quello che riguarda il solfato ed il nitrato (destrina e gomma).

In quanto al fosfato bipotassico nessuna variazione si ha con la destrina e la gomma; invece con l'acido tannico si ha un abbassamento nel punto di congelamento, che non può trascurarsi. Ma il fenomeno è congiunto al fatto che l'acido tannico è precipitato dalle soluzioni di fosfato bipotassico, e noi abbiamo operato con la soluzione filtrata. Ora è bene rammentare che Strecker [1] aveva osservato che le soluzioni di acido tannico precipitano con gli acidi cloridrico e solforieo e con taluni sali quali il cloruro sodico e l'acetato potassico.

Questa precipitazione, che sembra piuttosto una congelazione, si manifesta in modo sensibilissimo col fosfato bipotassico; il precipitato che si forma con le soluzioni di fosfato e tannino è solubile in un eccesso di tannino, mentre è insolubile nella soluzione salina. Esso, lavato anche parecchie volte con acqua calda, trattiene ancora il 6 $^0/_0$ di sostanza minerale, onde è evidente che, aggiungendo il tannino alle soluzioni di fosfato, una parte del sale si precipita e la soluzione diviene più diluita e quindi si innalza il suo punto di congelamento. La nostra soluzione di fosfato per aggiunta di acido tannico ci ha dato un notevole precipitato, e le esperienze furono fatte sulla soluzione filtrata, onde si spiega il comportamento. E' intanto degno di nota che, mentre l'aggiunta del 4,5 $^0/_0$ di tannino ad una soluzione di fosfato al 12,76 $^0/_0$ diede un *abbassamento* di 0°,20; l'aggiunta di una quantità doppia, cioè del 9,10, diede un *abbassamento* di 0°25 soltanto, onde la quantità di sale combinato o adsorbito non è in proporzione a quella dell'acido tannico aggiunto.

Questi risultati possono sembrare in contraddizione a quanto abbiamo precedentemente esposto; ma, anche senza dar molto valore al fatto che essi sono relativi ad una soluzione di cloruro potassico al 6,02 $^0/_0$, cioè a tale stato di concentrazione che il fenomeno di assorbimento non si manifestava in modo molto pronunziato neanche

[1] Ann. d. Chem. und Pharm. XC, pag. 361-1858.

nella prima serie di esperienze, questi risultati, attentamente esaminati, se da una parte confermano che la presenza dei colloidi non ha influenza sulla dissociazione elettrolitica, dall'altra non escludono la facoltà assorbente dei colloidi. Dall'altro lato non può negarsi che essa in queste condizioni è minore. Ora, da parecchi fatti, che saranno in altra occasione discussi, non ci sembra improbabile che le condizioni in cui si operava abbiano una notevole influenza sull'equilibrio che si stabilisce fra colloide, sale ed acqua, anche quando le tre sostanze siano presenti nello stesso rapporto; in altri termini noi pensiamo che il colloide possa formare con l'acqua o col sale dei sistemi che, rispetto all'altra sostanza, abbiano una facoltà assorbente diversa.

Il fenomeno si manifesta anche nei rapporti dell'acido tannico rispetto all'acido acetico ed all'acqua, cosicchè è lecito venire alla conclusione che in un miscuglio ternario, nel quale il colloide insolubile ha proprietà assorbenti verso gli altri due componenti, possano aversi miscugli della medesima composizione con punto di congelamento diverso. La cosa riesce più chiara notando che, per esempio, l'acido tannico, che ha absorbito un sale, non solo non presenta verso l'acqua quella proprietà assorbente tanto caratteristica, ma resta in essa insolubile. Ma su queste considerazioni ritorneremo in altra occasione.

III. Qualche esperienza di conducibilità elettrica.

Finalmente renderemo conto di poche esperienze che sono state fatte per studiare la conducibilità delle soluzioni di cloruro potassico in presenza di acido tannico.

Abbiamo prima di tutto preparato delle soluzioni di tannino di diverse concentrazioni (esperienze da 1 a 5)

1 — soluzione al	2,5	%:	cond. sp.	0,0001607
2 —	5,0	»	»	0,0002152
3 —	7,5	»	»	0,0002502
4 —	10,0	»	»	0,0002750
5 —	15,0	»	»	0,0002978

Queste soluzioni medesime, diluite con egual volume di acqua, hanno dato:

6 —	soluzione al	1,25	cond. sp.	0,0001134
7 —		2,5		0,0001592
8 —		3,75		0,0001906
9 —		5,0		0,0002146
10 —		7,5		0,0002493

Il confronto delle esperienze 1 e 7, 2 e 9, 3 e 10 mostra l'attendibilità dei risultati.

Le stesse esperienze abbiamo ripetuto adoperando soluzioni di cloruro di potassio N/10, e per diluzione portandole poi a N/20. Si ebbero i seguenti risultati:

N/10	1 acido tannico	0,0 %	cond. sp.	0,01289
	2	2,5 »	»	0,01274
	3	5,0 »	»	0,01227
	4	7,5 »	»	0,01234
	5	10,0 »	»	0,01085
	6	15,0 »	»	0,00976
N/20	7	0,0 »	»	0,00691
	8	1,25 »	»	0,00688
	9	2,50 »	»	0,00667
	10	3,75 »	»	0,00647
	11	5,0 »	»	0,06400
	12	7,5 »	»	0,00620

Sottraendo dai valori ottenuti dalla soluzione di cloruro potassico più tannino quelli ottenuti con le soluzioni di acido tannico, si ottiene la conducibilità specifica del cloruro potassico in presenza di acido tannico, da cui si calcolano le conducibilità molecolari, ottenendo i seguenti risultati:

	KCl N/10			KCl N/20	
ac. tannico %	cond. spec.	cond. mol.	ac. tann. %	cond. spec.	cond. mol.
0	0,01289	129,9	0	0,006913	138,3
2,5	0,01258	125,8	1,25	0,006768	135,3
5,0	0,01206	120,6	2,5	0,006512	130,2
7,5	0,01109	110,9	3,75	0,006289	125,7
10	0,01058	105,8	5	0,006190	123,8
15	0,00946	94,6	7,5	0,005957	119,1

Intorno a questi risultati osserveremo soltanto che la diminuzione della conducibilità delle soluzioni di cloruro potassico in presenza di tannino, è la conferma della proprietà assorbente di quest'ultimo. Del resto, come abbiamo già detto, molte cause concorrono a rendere poco concludenti queste esperienze, non ultima quella di dover operare in soluzioni troppo diluite.

Conclusioni.

Da quanto abbiamo esposto risulta evidente che il metodo crioscopico è certamente preferibile agli altri per lo studio della influenza dei colloidi sulla dissociazione elettrolitica; ma nemmeno esso conduce a risultati di evidenza inoppugnabile per ammetterla o respingerla.

Le esperienze con lo zucchero, che dovevano servirci di termine di confronto, e quelle con altri corpi non elettroliti, per ragioni varie, e principalmente perchè queste sostanze sembra che vengano assorbite dall'acido tannico, non hanno avuto il significato che noi ci attendevamo.

Ma la seconda serie di esperienze, dalle quali risulta che le soluzioni di cloruro, solfato e fosfato potassico conservano lo stesso punto di congelamento per l'aggiunta di notevoli quantità di gomma e di destrina, sono assai concludenti, e, se nel caso dell'acido tannico le cose vanno meno nettamente, ne abbiamo spiegato la ragione, senza bisogno di ammettere una influenza sulla dissociazione elettrolitica. Cosicchè noi crediamo, non ostante tutte le possibili riserve, di poter concludere che le sostanze colloidi non esercitano azione alcuna sulla dissociazione elettrolitica dei sali.

Questa conclusione è in armonia col concetto che i colloidi non forniscono vere soluzioni ma semplici sospensioni.

Roma — Istituto chimico della R. Università.

I. Componenti dell'essenza di Seseli Bocconi

Nota II di L FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO

Lo studio dell'essenza di Seseli Bocconi fu da noi iniziato nel 1911 (1).

Furono allora trovati nella essenza duè Terpeni: L. α Pinene, in prevalenza e D. β- Fellandrene, composti aldeidici ed alcooli. Si constatò l'assenza di Fenoli. Scopo di questa ricerca fu di stabilire le formole dei composti aldeidici ed alcoolici, i loro rapporti, ricercare gli acidi che esistono in piccola quantità allo stato libero, ed in prevalenza combinati cogli alcooli.

Distillammo kgr. 574 di pianta (proveniente dall'isola di S. Pietro) dalla località detta « Tacche Gianche ») che ci diedero gr. 1174 di essenza (resa 2,4 %) Costanti: Nd. I, 4652 (T = 22°), α_d + 3°,82 ; P_s =0,8526; N° ac. I, I., I. s. 56,02; I. Acetil. 77,2. Alcool comb. = 15,40 % Etere 7,352 %. L'essenza, che colora energicamente il reattivo di Schiff, si sbatte con bisolfito per toglierne i composti carbonilici che dànno composti bisolfitici ben cristallizzati. Di questi ci occuperemo più avanti. L'essenza, dopo questo trattamento e successiva lavatura con acqua e carbonato sodico, si secca e si distilla frazionatamente nel vuoto fino a raggiungere la temperatura di 96°, facendo 5 frazioni I° (80°); II° (86°); III° (91°); IV° (94°)V° (96°) (H = 30 mm.) che costituiscono la parte terpenica della essenza, ossia (come risulta dalla nota precedente) il miscuglio di L α pinene e di D. β fellandrene; il primo prevalente nelle prime ed il secondo nelle ultime frazioni.

Il residuo, il quale contiene la maggior parte degli alcooli e degli eteri della essenza, viene saponificato con potassa alcoolica e distillàto in corrente di vapore. Nella parte volatile si ricercarono gli alcooli e nelle acque alcaline gli acidi.

Acidi dell'essenza. — Le acque alcaline distillate in corrente di vapore, fino ad esaurimento della parte volatile, si acidificano con acido solforico e si ridistillano in corrente di vapore fino a quando le acque non presentano più la reazione acida. Sulle acque si stratifica un acido grasso oleoso, giallognolo, che ha un odore simile a quello dell'acido valerianico e che viene separato. Le acque madri

(1) Acc. Linc. XX Sem., serie 5, 2. sem., fasc. 6, pag. 249 e fasc. 9 pag. 481) Gazz. Chim. anno XLIII, Parte I. Pag. 402.

si alcalinizzano con idrato di bario il cui eccesso si elimina trattando con anidride carbonica a caldo. Il liquido, filtrato, si svapora completamente, ed il sale residuo si riprende con acido solforico e si distilla in corrente di vapore. Si ottiene un'altra porzione di liquido oleoso che si unisce alla precedente perchè ne ha tutti i caratteri. L'insieme si sbatte con un poco di acqua contenente un poco di carbonato sodico per eliminare gli acidi di basso peso molecolare e si distilla a pressione ridotta, dopo essiccamento sopra solfato sodico. (H = 55 mm.). Una piccola parte passa a 80°; poi la temperatura sale a 114°, restando fissa per tutta la distillazione. La frazione seconda dà:

Ps. (15°) 0,94314; Nd. 1,4046; α_d + 14°,48.

Numero di bromo. Saggiato per i doppi legami col bromo, si dimostra saturo.

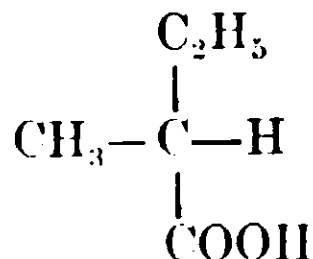
Amide. — Gr. 2 si salificano con $N_a{}^2 CO^3$, si tira a secco in stufa a 100°. Il sale è molle, saponoso; fonde facilmente. Si mescola con eccesso di NH^4Cl, si scalda in tubo chiuso a 230° per 4 ore. La massa si estrae a caldo con alcool, si svapora, si riprende con etere secco e si filtra. Per svaporamento cristallizza l'amide, che fonde a 56°.

Sali. — Gr. 3 di acido si salificano con idrato di bario. Dal sale di Ba si fanno i sali di Pb. Cu. Ag. Il sale di Pb è bianco e solubile in acqua, quello di Cu. verde e meno solubile; bianco e meno solubile degli altri quello di Ag. Analizzato, questo dà:

Sost. 0,2315; CO_2 0,2394; H_2O = gr. 0,0895. Ag. gr. 0,1204. Da cui: C % = 28, 24; H % = 4,29; Ag. % = 52,00.

Queste cifre portano ad un acido $C_5H_{10}O_2$, da cui, calcolando: C % 28,70; H % 4.26; Ag. 51,67.

Si tratta di un acido valerianico. Le sue costanti fisiche e le sue proprietà ottiche lo rivelano per l'acido *metiletilacetico*

```
      C2H5
       |
CH3 — C — H
       |
      COOH
```

pel quale si ha Ps. 0,9410; α_D = + 17°,85 (Ber 32. pag. 1089).

Questo acido fu già rinvenuto allo stato di ester nella radice di Angelica Arcangelica, ove si trova pure il β fellandrene; nel Caffè e nell'essenza di Camphaca. Le parti più volatili dànno le reazioni dell'acido *formico* e dell'*acido acetico*.

Composto Carbonilico — Il composto bisolfitico che si ottenne dalla essenza, viene decomposto con carbonato, distillato in corrente di vapore e l'olio che si separa purificato di nuovo facendolo passare per il bisolfito da cui si riprende. Questo composto della cui esistenza abbiamo già parlato nella prima nota sull'essenza della Seseli (Loc. Cit; 482) fu ottenuto nella quantità di *gr. 6 circa.* Ha le seguenti proprietà :

Olio incoloro, di odore straordinariamente intenso e caratteristico di citrioli maturi, gradevole a grande diluizione.

P.s. 0,9025; Nd. 1,4495: α_D — 1,419 (Conc. 21,41 in alcool; dev = — 0,304). Colora intensamente il reattivo di Schiff; riduce il nitrato di argento ammoniacale. Reagisce rapidamente col bisolfito sodico dando un prodotto solido, bianco, cristallino, un poco solubile in acqua. Colla fenilidrazina e colle idrazine in genere non dà prodotti cristallini. Colla semicarbazide dà un semicarbazone che fonde sempre assai incostantemente. Greggio, rammollisce a 36° e va a fondere a 114°. Ricristallizzato anche ripetutamente e frazionatamente fonde sempre da 140° a 180°. Si altera col tempo, spontaneamente dando l'odore caratteristico dell'aldeide.

Nè l'analisi del composto, nè quella del semicarbazone ci permisero di fissare la formola grezza. Tentammo allora di ottenere l'ossima sia partendo dai composto isolato, sia partendo direttamente dall'essenza; scaldando quest'ultima a ricadere, per molto tempo, in soluzione alcoolica al 90 %, in presenza di cloridrato di idrossilammina e di bicarbonato sodico che veniva aggiunto a poco a poco. In entrambi i casi, dopo eliminazione dell'alcool, e, eventualmente, del terpene resta un olio giallo di odore acutissimo, caratteristico, dal quale si depongono lentamente dei cristalli. Questi vengono raccolti e ricristallizzati dall'alcool etilico. Si presentano molli, in masse dal punto di fusione che va da 96° sino a 118° e che, ricristallizzando, non migliora. I composti colla benzidrazide e colla M. nitrobenzidrazide che si prepararono agendo sul composto carbonilico sono alterabilissimi e non bene cristallizzati.

Quantunque le analisi, come avemmo ad asservare, non ci abbiano permesso di dedurre una formola grezza per il composto carbonilico; pure siamo portati a ritenere che si tratti prevalentemente di un aldeide ad alto peso molecolare in miscuglio con un'altra di composizione più semplice ma della medesima natura. Ma alla formola

del composto principale venimmo per altra via, come vedremo appresso.

Alcooli. — La parte meno volatile dell'essenza, dopo trattamento con bisolfito, saponificazione e distillazione in soluzione alcalina, consiste di un olio di odore gradevole di cui: Nd = 1,4689; αD = + 17°,56.

Gr. 30 di questo olio si mettono con eguale peso di anidride ftalica e si scaldano a bagno maria per 48 ore circa; indi la massa si versa in 400 cmc. di acqua alcalina per CO^3Na^2; si estrae la soluzione alcalina ripetutamente con etere; indi vi si scioglie, scaldando a bagno maria, della soda caustica, fino a che lo strato bruno, che si viene separando in questo modo dalla massa, più non aumenti in modo visibile. Questo, separato, saponificato e distillato in corrente di vapore, dà un olio di odore gradevole caratteristico (circa gr. 5) del quale:

$$\begin{cases} P^s = 0,8918\ (17°,5):\ Nd = 1,4559; \\ \alpha D = -6°,85 \end{cases}$$

e l'analisi dà:

I° Sost. Gr. 0,3251; CO_2 = Gr. 0,8839; H^2O = Gr. 0,3624.

II° Sost. Gr. 0,2314; CO_2 = Gr. 0,6262; H^2O = Gr. 0,2625.

Trovato:	I	II
C %	74,13	74,58
H %	12,34	12,60

La composizione si avvicinerebbe ad un $C_7H_{14}O$. Calcolato: C % 73.7 H % 12,3 ma con questa formola, solo approssimativa, non si accordano le proprietà fisiche e le costanti calcolate, nè le proprietà chimiche. Difatti l'alcol assorbe *bromo*, ma in quantità tale che dobbiamo ritenere che si tratti di un miscuglio di un alcool saturo e di uno non saturo.

L'isocianato di fenile vi reagisce dando una massa cristallina di urea.

Non essendo possibile di ottenere prodotti cristallini che ci permettessero di separare i due alcooli nè potendo, per la piccola quantità, ricorrere con probabile successo alla distillazione frazionata, per raggiungere l'intento, ne tentammo l'ossidazione col miscuglio di Beckmann nella speranza di ottenere dei derivati più accessibili e per vedere almeno la natura di detti alcooli. Con ciò si giunse a risultati insperati. Gr. 4 di alcool (tutta la quantità disponibile) si fe-

cero gocciolare in una soluzione di gr. 5 di bicromato di potassa, cmc. 4 di acido solforico concentrato e cmc. 25 di acqua. La massa si riscalda vivamente, colorandosi in verde cupo. Dopo un'ora, si riscaldò a b. m. per decomporre i comporti cromici eventualmente formatisi, e si estrasse con etere replicatamente. L'etere, lavato con soluzione di soda, distillato lentamente, lasciò un residuo oleoso che si sbattè con una soluzione di bisolfito sodico al 40 %. Si ottenne così la separazione di un composto cristallino, che, lavato con alcool ed etere, alla pompa, si decompose con carbonato sodico, distillandolo poi in corrente di vapore; si ebbe un olio di odore acuto, *assai simile a quello dell'aldeide originale della pianta* (gr. 0,8) e che, seccato su solfato sodico, presentò i caratteri seguenli:

Nd = I, 4586 (T = 14°); P. s. 0,9169; α_d = −7°,15 conc = 12,28 % dev = 0°,878) P. Eb. 202° ad H = 755 mm.

Si combina colla semicarbazine, dando un prodotto cristallino bianco che fonde a 164°70° grezzo. Ricristallizzato dell'alcool metilico, il punto di fusione si abbassa sino a 148°58°, nè è possibile per ricristallizzazioni successive ottenere un punto di fusione migliore. Analizzato da:

I^a Sost. Gr. 0,1886; CO_2 gr. 0,4368; H_2O Gr. 0,1635.

II^a Sost. gr. 0,0839; N cmc. 14,6 (T = 16°; H = 752 mm.): N = gr. 0,01684: Da cui C % = 63,13; H % = 9,62; N % = 20,07.

Calcolato per $C^{11}H^{19}ON^3$ (corrispondente $C^{10}H^{16}O$) C % 63.1; H% 9,1; N % 20,1.

Al polarimetro da α_d = −8° 64 (conc. = 2,77 in alcool; dev = −0°,234°).

Il composto carbonilico assorbe una piccolissima quantità di bromo. Colora il r° di Schiff con *grande rapidità*; facendo la prova comparativamente con l'aldeide della pianta e colla diidrocuminica, la velocità di colorazione è uguale per le due prime; molto minore per l'ultima. Il composto è quindi una aldeide e le attribuiamo la formola grezza $C^{10}H^{16}O$ *Non avendo doppi legami*, si ha M = 45,11; calc. per $C^{10}H^{16}O$ si ha M = 44,11.

La parte che non si combinò coi bisolfito, e l'etere di lavaggio del composto cristallino, estratti con etere, lasciano un olio che venne frazionato nel vuoto. Di esso, una parte cristallizza in ciuffi di aghi che, spremuti e lavati alla pompa, hanno un forte odore canforico e fondono a 152°-153°. Non colorano affatto il r° di Schiff.

Il risultato di questa esperienza è :

I° La parte alcoolica della essenza è un miscuglio di due alcooli;

II° Uno dei due alcooli è certamente primario e della formola $C^{10}H^{18}O$, ed è questo che per ossidazione dà l'aldeide che è identica a quella contenuta nella pianta ;

III° L'aldeide che è contenuta nella pianta ha la formula $C^{10}H^{16}O$;

IV° Il secondo alcool è probabilmente secondario, e da esso ha origine la sostanza di p. fus. 152°,153° di odore e aspetto canforico.

Riassumendo, nell'essenza di Seseli Bocconi sono contenuti i seguenti componenti :

1° L. α. pinene ;

2° D. β. fellandrene ;

3° Aldeide dall' odore, caratteristico, satura, dalla formola $C^{10}H^{16}O$ biciclica (per le sue proprietà fisiche in rapporto alla sua composizione) ;

4° Un secondo composto carbonilico che l'accompagna ;

5° Un alcool primario $C^{10}H^{18}O$, biciclico, saturo ;

6° Un alcool secondario non saturo ;

7° Acido D. metiletilacetico ; acidi formico ed acetico.

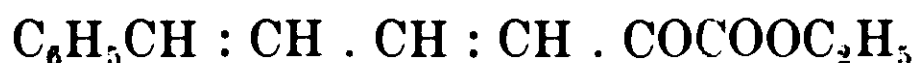
Sulle formole ammissibili per i composti ossigenati principali torneremo in apposita nota.

[1] Lavoro eseguito nell' Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo R . CH : CH . CH : CH . CO . R .

Nota di C. CIUSA e G. B. BERNARDIS.

Come è stato dimostrato in una Nota precedente (1) per azione del cloridrato di idrossilamina sull'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico.

$$C_6H_5CH : CH . CH : CH . COCOOC_2H_5$$

in presenza di acetato sodico si ottiene una sostanza $C_{26}H_{34}O_9N_4$, fondente a 213° e che non riduce il liquore di Fehiing, secondo l'equazione

$$2C_{14}H_{14}O_3 + 4NH_2OH = C_{26}H_{34}O_9N_4 + C_2H_5OH$$

Avendo ora ripreso lo studio della reazione, abbiamo potuto constatare che la sostanza $C_{26}H_{34}O_9N_4$ contiene una molecola d'alcool di cristallizzazione.

La determinazione dell'alcool presenta una certa difficoltà: a freddo nel vuoto su acido solforico od anidride fosforica l'alcool non si elimina; a caldo si elimina in parte solamente: l'altra parte assai facilmente reagisce per dar luogo ad un etere etilico.

Ciò è molto verosimisile data la grande facilità colla quale si eterificano questi acidi e tutti i loro derivati. Scaldando la sostanza a 140° in corrente di idrogeno si ebbero i seguenti risultati.

Gr. 0,1697 di sostanza perdettero gr. 0,0119 di peso.

Gr. 0,2777 di sostanza perdettero gr. 0.0202 di peso.

$C_{24}H_{28}O_8N_4 . C_2H_5OH$ Calcolato: C_2H_5OH 8,42; Trovato: 7,01; 7,34.

Se il riscaldamento si fa lentamente in una stufa a vuoto su acido solforico, la perdita di peso è ancora minore.

Gr. 0,1498 di sostanza perdettero gr. 0,0088 di peso.

$O_{24}H_{28}O_8N_4 . C_2H_5OH$ Calcolato: 8,42; Trovato: 5,89.

Che la sostanza $C_{26}H_{34}O_9N_4$ contenga una mol. d'alcool di cristallizzazione lo si può anche dedurre dal fatto che sospesa in carbonato sodico si trasforma *immediatamente*, perdendo la mol. d'alcool in un sale sodico della formula $C_{24}H_{26}O_8N_4Na_2$, dal quale per azione di un acido minerale si ottiene la sostanza $C_{24}H_{28}O_8N_4$ (Vedi più avanti).

La sostanza $C_{26}H_{34}O_9N_4 = C_{24}H_{28}O_8N_4 . C_2H_5OH$ non assorbe bromo, non riduce, come si disse, il liquore di Fehling, e non reagi-

(1) Gazzetta Chim. It. XLI. a; Rendiconto R. Acc. Lincei XIX, II, 58; XXII, 1°, 708.

sce colla benzaldeide: non contiene dunque nè doppi legami liberi, nè alcun residuo idrossilaminico libero.

Come le diossime si scioglie negli alcali in un liquido incolore. Trascurando l'alcool di cristallizzazione la sostanza $C_{24}H_{28}O_8N_4$ è formata evidentemente da due molecole dell'idrossilaminossima dell'ac. cinnamilidenpiruvico

$$C_6H_5CH:CH.\underset{\displaystyle NHOH}{\underset{|}{CH}}.CH_2.\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}.COOH = C_{12}H_{14}O_4N_2$$

condensate in modo da saturare reciprocamente i doppi legami, mediante il residuo idrossilaminico $-NHOH$.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH:CH \text{———} CH.CH_2.\overset{\displaystyle NOH}{\overset{\|}{C}}.COOH \\ \qquad\qquad HO.N.H + H.N.OH \qquad\qquad = \\ HOCO.\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}.CH_2.CH \text{———} CH:CH.C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.CH \text{———} CH-CH_2.\overset{\displaystyle NOH}{\overset{\|}{C}}.COOH \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad HON \qquad NOH \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad | \\ HOCO.\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}.CH_2CH \text{———} CH-CH_2.C_6H_5 \end{array}$$

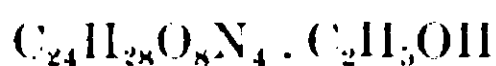
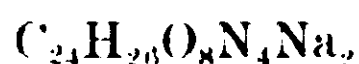
Evidentemente oltre questa formula se ne potrà prendere in considerazione un'altra nella quale i due fenili sono dalla stessa parte. Una scelta in questo senso presenta delle difficoltà non lievi.

La sostanza dà poi assai facilmente un sale di rame poco solubile verde pomo, ed una colorazione rosso-ciliegia coi sali ferrici. Tale contegno ricorda quello degli acidi idrossamici; la sostanza però, che non reagisce ulteriormente colla fenil- e p-nitrofenilidrazina, non contiene più gruppi chetonici liberi ed è quindi da considerarsi come un α-isonitrosoacido. Ora si comprende assai bene come un acido idrossamico ed un α-isonitrosoacido abbiano un contegno analogo in quanto si riferisce alla formazione di sali complessi

$$-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}=NOH \qquad\qquad \begin{array}{l} OH \\ | \\ C=O \\ | \\ C=NOH \end{array}$$

L'acido α-isonitrosoproprionico (ossima dell'ac. piruvico) dà infatti come gli acidi idrossamici un sale di rame verde-pomo poco solubile ed una colorazione rosso-ciliegia coi sali ferrici: questo contegno dell'acido isonitrosoproprionico era noto, ma non ci risulta che sia mai stato messo a confronto con quello degli acidi idrossamici. In generale dunque la colorazione rossa coi sali ferrici e la formazione di un sale di rame è provativo per un acido idrossamico: in qualche caso, come in questo degli acidi chetonici, non è però sufficiente.

Come abbiamo accennato precedentemente la sostanza

$$C_{24}H_{28}O_8N_4 \,.\, C_2H_5OH$$

sospesa in carbonato sodico fornisce *immediatamente* un sale sodico

$$C_{24}H_{26}O_8N_4Na_2$$

Gr. 0,1026 di sostanza diedero gr. 0,0264 di Na_2SO_4.

Gr. 0,1336 di sostanza diedero ccm 12,9 di N a 26° e 755 mm.

$C_{24}H_{26}O_8N_4Na_2$ Calcolato: Na: 8,15; N: 10.20

Trovato: Na: 8,33; N: 10,23

Questo sale sodico è quasi insolubile a freddo in acqua, discretamente a caldo, cristallizza in aghetti bianchi.

Sospeso in acqua per aggiunta di un ac. minerale fornisce l'acido corrispondente $C_{24}H_{28}O_8N_4$.

Gr. 0,1433 di sost. diedero gr. 0,3054 di CO_2 gr. 0,0774 di H_2O.

Gr. 0,1622 di sost. diedero gr. 0,3435 di CO_2 gr. 0,0814 di H_2O.

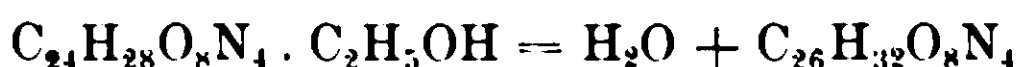
Gr. 0,1428 di sost. fornirono ccm. 14,3 di N a 25 e 761 mm.

$C_{24}H_{28}O_8N_4$	Calcolato:	C 57,60	H: 5,60	N: 11.20.
	Trovato:	C 58,12; 57,75	H: 6,00; 5,57	N: 11,21.

Quest'acido si presenta sotto forma di scagliette lucenti, poco solubile a freddo nei diversi solventi organici, fonde senza decomporsi a 205°. Si scioglie in potassa senza colorirsi. Non riduce il liquore di Fehling e dà con cloruro ferrico e acetato di rame le reazioni degli acidi idrossamici.

Questo acido non è capace di addizionarsi ulteriormente con alcool. Evidentemente nella salificazione e per azione dell'acido la sostanza di partenza, si isomerizza: ammessa la formula data più sopra sono infatti possibili quattro diossime isomere. Come la sostanza di partenza, quest'acido non assorbe bromo e non reagisce colla benzaldeide.

La sostanza $C_{24}H_{28}O_8N_4 . C_2H_5OH$ per ebullizione con acido cloridrico diluito in massima parte si scompone: in piccola parte però tornisce l'etere etilico, secondo l'equazione:

$$C_{24}H_{28}O_8N_4 . C_2H_5OH = H_2O + C_{26}H_{32}O_8N_4$$

ciò che sta in accordo colla grande tendenza, già più sopra ricordata, che hanno queste sostanze ad eterificarsi.

La reazione si compie sospendendo in acido cloridrico diluito la sostanza $C_{24}H_{28}O_8N_4 . C_2H_5OH$ e facendo bollire il liquido fino a soluzione completa: per raffreddamento si separa una sostanza che cristallizzata ripetutamente dall'alcool fonde a 207°.

Gr. 0,1429 di sostanza diedero gr. 0,3079 di CO_2 e gr. 0,0756 di H_2O.

Gr. 0,1061 di sostanza fornirono cc. 10,05 di N a 21° e 763 mm.

$C_{26}H_{32}O_8N_4$ Calcolato: C **59,09** ; H : **6,06** : N **1061**

Trovato : C 58,76 ; H : 5,**94** ; N 10,61

Questo etere etilico si presenta sotto forma di aghetti incolori poco solubili in alcool anche a caldo, solubili negli alcali in un liquido incolore; a contatto del carbonato sodico, nel quale non si scioglie a freddo, fornisce un sale sodico insolubile: dà le reazioni degli acidi idrossamici, non riduce il liquore di Fehling non assorbe bromo, non reagisce colla benzaldeide.

Dal liquido acido, che riduce fortemente il Fehling per la presenza di idrossilamina, dal quale si separa quest'etere etilico, non si riesce ad isolare alcun altro prodotto cristallizzato: contemporaneamente all'eterificazione, avviene una demolizione profonda della sostanza.

I prodotti secondari della reazione fra cloridrato di idrossilamina, etere etilico dell'acido cinnamildenpiruvico ed acetato sodico variano alquanto se prima di scaldare a ricadere si filtra o no dal cloruro sodico formatosi.

Nel caso che non si separi prima il cloruro sodico, dopo compiuta la reazione, come già si disse nella nota precedente, si filtra a caldo dal cloruro sodico formatosi. Mescolati però al cloruro sodico si possono riconoscere due sostanze: un sale sodico solubile a caldo in acqua, e una piccola quantità della sostanza fondamentale $C_{26}H_{34}O_9N_4$. La separazione è molto facile: basta far bollire la sostanza rimasta sul filtro con acqua.

Il cloruro sodico ed il sale sodico si sciolgono, la sostanza $C_{26}H_{34}O_9N_4$ non si scioglie. Per raffreddamento si separa il sale sodico. Per azione di un acido sulla sua soluzione acquosa tiepida si ha un acido che ali analisi dà dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un isomero dell'etere etilico $C_{26}H_{32}O_8N_4$ fondente a 207° su descritto.

Gr. 1448 di sost. diedero gr. 0,3117 di CO_2 e gr. 0,0790 di $H_{2}0$.

Gr. 0,1569 di sost. fornirono ccm. 15,05 di azoto a 23° e 761 mm.

$C_{26}H_{32}O_8N_4$ Calcolato: C 59,09; H 6,06; N 10,61

Trovato: C 58,70; H 6,06; N 10,77

Questo etere etilico si presenta sotto forma di aghi incolori appiattati, solubilissimo in alcool ed acido acetico, solubile in acqua etere ligroina e cloroformio. Cristallizza dall'alcool diluito, e fonde a 198°. Si scioglie negli alcali in un liquido incoloro, dà le reazioni degli acidi idrossamici, non riduce a freddo il Fehling, non assorbe bromo.

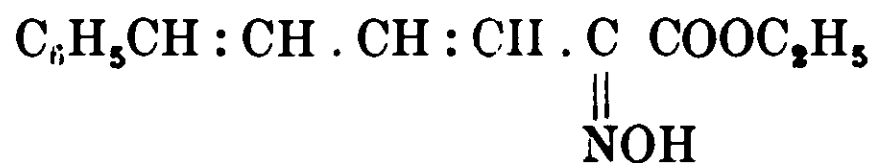
Anche per questo etere dovrà ammettersi una costituzione analoga a quella del suo isomero. L'isomeria potrà difendere o dai doppi legami carbonio-azoto, oppure dal diverso modo con cui si addizionano le due molecole dell'idrossilaminossima dell'acido cinnamilidenpiruvico.

Dalle acque madri della reazione, sia che prima di scaldare a ricadere, si separi o no il cloruro sodico, oltre nuove quantità della sostanza $C_{26}H_{34}O_9N_4$, si ottiene una nuova sostanza fondente a 181°. All'analisi dà dei numeri che rispondono a quelle richieste dall'etere etilico dell'ossima dell' acido cinnamilidenpiruvico.

Gr. 0,1760 di sost. fornirono cm. 9,5 di N a 21° e 758 mm.

$C_{14}H_{15}O_3N$ Calc. N 5 71; Trovato: N 6,12

Questo etere etilico

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH:CH.CH:CH.C\ COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad NOH \end{array}$$

fonde come si è detto a 181° e si presenta sotto forma di aghi leggermente giallognoli, che in essicatore acquistano colorazione più intensa: si scioglie negli alcali in un liquido leggermente giallognolo e insolubile nel carbonato sodico. Pochissimo solubile a freddo in alcool, molto a caldo, insolubile in ligroino e benzolo, poco solubile in etere.

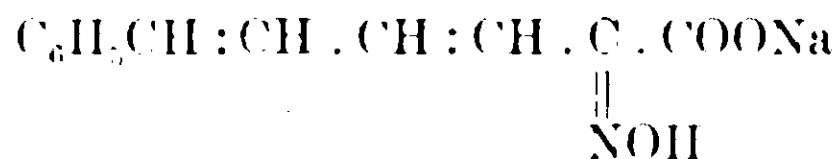
Questa stessa sostanza si ottiene quando si faccia bollire a ricadere per due ore gr. 5 di etere etilico dell'ac. cinnamilidenpiruvico e 2 gr. di cloridrato di idrossilamina in 70 ccm. di alcool. Per raffreddamento si separa una sostanza cristallina che si purifica cristallizzandola dall'alcool.

Gr. 0,1760 di sostanza fornirono ccm. 9.5 di N a 21° e 760 mm.

$C_{14}H_{15}O_3N$ Calc. N 5,71; Trovato 6,15.

Fonde a 181°. Il rendimento è quantitativo, e dalle acque madri della reazione non si riesce ad ottenere alcuna altra sostanza. Il fatto che in questa maniera non si ottiene un'idrossilaminossima od un derivato di questa, sta in accordo con quanto uno di noi ha già fatto osservare nelle note precedenti, che la presenza cioè di un acido minerale impedisce la formazione dell'idrossilaminossima.

Nella Nota precedente (loc. cit.) fu studiata l'azione del cloridrato di idrossilamina sul sale sodico dell'acido cinnamilidenpiruvico si ottiene il sale sodico dell'ossima dell'ac. cinnamilidenpiruvico e delle acque madri, come si disse, si ha per aggiunta di potassa il nitrile dell'ac. cinnamilidenacetico. In presenza di acetato sodico l'andamento della reazione non cambia: si ottiene ugualmente il sale sodico:

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.COONa$$

Non si ha traccia di idrossilaminossima

Gr. 9.5 del sale sodico dell'acido cinnamilidempiruvico si sospendono in alcool: si aggiungono quindi gr. 5 di cloridrato di idrossilamina e gr. 10 di acetato sodico cristallizzato. In tutto si impiegano 150 ccm. di alcool. Il tutto si fa bollire a ricadere per 6 ore. Si filtra; sul filtro rimane un sostanza giallognola che fu cristallizzata dall'acqua bollente.

All'analisi dà dei numeri corrispondenti a quelli richiesti dal sale sodico dell'ossima dell'ac. cinnamilidenpiruvico:

Gr. 0,1300 di sost. diedero gr. 0,0370 di solfato sodico

Gr. 0,1206 di sost. diedero gr. 0,0360 di solfato sodico

Gr. 0,1414 di sost. diedero ccm. 7,9 di N a 27° e 754 mm.

Gr. 0,1563 di sost. diedero ccm. 8,8 di N a 27° e 758 mm.

$C_{12}H_{10}O_3NNa$ Calcolato Na: 9,62 N: 5,85

Trovato Na: 9,21; 9,66 N: 6,16; 6,15

Questo sale sodico è insolubile in alcool bollente ed in acqua fredda, solubile in acqua bollente. Cristallizza sotto forma di una polvere cristallina leggermente giallognola. Insolubile nel carbonato sodico solubile negli alcali in un liquido giallognolo.

Sciolto in acqua calda fornisce per aggiunta di ac. solforico diluito l'ac. *β — cinnamiliden -α — isonitrosopropionico*, che cristallizza dall'alcool diluito. All'analisi dimostra contenere una mezza mol. di acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,1340 di sost. diedero gr. 0,3103 di CO_2 e gr. 0,0680 H_2O

Gr. 0,3012 di sost. perdett. gr. 0,0136 di H_2O

$C_{12}H_{11}O_3$ $^1/_2$ H_2, Calc. C 63,43 ; H : 5,28 ; H_2O 3,98

Trovat. C 63,15 ; H : 5,63 ; H_2O 4,50

Quest'acido cristallizza dall'alcool diluito sotto forma di aghetti bianchi, che nell'essicatore come il suo etere elilico assume una colorazione gialla. A contatto del carbonato sodico si trasforma immediatamente nel sale sodico insolubile in acqua fredda; si scioglie negli alcali in un liquido giallo. Fonde a 168° con decomposizione.

Dà come gli acidi idrossamici una colorazione rossa-ciliegia col cloruro ferrico e coll'acetato di rame fornisce un sale rameico verde pomo insolubile in alcool, poco solubili in acqua.

Gr. 0,2868 di sost. fornirono gr. 0,0828 di CuO

Gr. 0,1820 di sost. fornirono 7,1 ccm. di N a 12° e 764 mm

$C_{12}H_9O_3NCu$ Calc. Cu 22,81 N 5,00

Trovato Cu 23,05 N 4,65

Il sale sodico dell' ossima dell' acido cinnamilidenpiruvico $C_{12}H_{10}O_3NNa$ su descritto sospeso in alcool assoluto fornisce per aggiunta di acido cloridrico alcoolico l'etere etilico corrispondente.

Per far ciò a gr. 10 di sale sodico sospesi in 75 ccm. di alcool assoluto si aggingono 25 ccm. di acido cloridrico alcoolico ed il tutto si fa bollire a ricadere.

Dopo un quarto d'ora si filtra e dal liquido filtrato si separa dopo raffreddamento l'etere etilico.

$$C_6H_5CH : CH . CH : CH . \underset{\displaystyle NOH}{\overset{}{C}} . COOC_2H_5$$

Che si cristallizza dall'alcool.

Gr. 0,2130 di sost. diedero gr. 0,5358 di CO_2 e gr. 0,1216 di H_2O.
Gr. 0,1458 di sost. diedero gr. 0,3660 di CO_2 e gr. 0,0856 di H_2O.
Gr. 0,1392 di sost. diedero 7,4 ccm. di N a 25° e 763 mm.

$C_{14}H_{15}O_3N$ Calc. C : 68,57 ; H : 6,12 ; N : 5,71
Calc. C : 68,57 ; 68,46 H : 6,34 6,52 ; N : 5,95

Quest'etere etilico fonde a 181° ed in tutte le sue proprietà si manifesta identico a quello che si ottiene come già si disse *a*) come unico prodotto nella reazione fra cloridrato di idrossilamina ed etere etilico dell'ac. cinnamilidenpiruvico; *b*) come prodotto secondario nella reazione fra cloridrato di idrossilamina etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico in presenza di acetato sodico.

Lo stesso prodotto si ottiene pure quando si faccia agire il cloridrato di idrossilamina sull' ac. cinnamilidenpiruvico in soluzione alcoolica.

Gr. 5 di ac. cinnamilidenpiruvico e gr. 4 di cloridrato di idrossilamina sciolti in 70 ccm. di alcool si fanno bollire a ricadere per due ore. Per raffreddamento si separa l'etere etilico dell'ossima dell'ac. cinnamilidenpiruvico fondente a 181°.

Gr. 0.1438 di sostanza diedero ccm. 7,6 di N a 22° e 758 mm.
$C_{14}H_{15}O_3N$ Calc. N 5,71 ; Trovato 5,93.

ologna, Istituto Chimico della R. Università.

Sull'influenza di alcuni derivati della Chinolina e della naftochinolina sull'eliminazione dell'acido urico.

Nota di R. CIUSA e R. LUZZATTO.

Nicolaier e Dorn [1] dimostrarono per primi che l'ac. α-fenilcinconinico (*atophan* del commercio), ed alcuni suoi derivati, somministrati per via gastrica, aumentano notevolmente la quantità di acido urico urinario: in questa Nota riferiamo i risultati di alcune nostre ricerche intorno all'azione che esercitano sull'eliminazione dell'acido urico altre sostanze derivate dalla chinolina e naftochinolina.

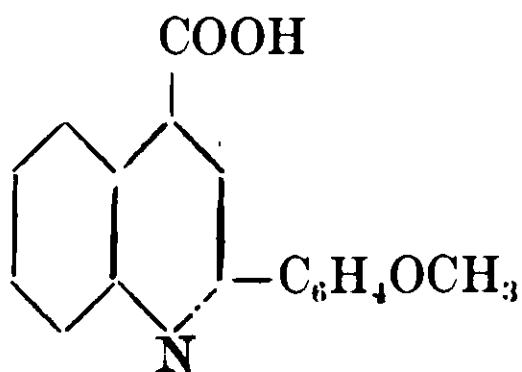
[1] Deutsch. Arch. f. Klin. Medizin. *93* (1908) 331.

Le sostanze da noi studiate sono le seguenti:

Acido α-(p)-metossifenil-γ-chinolincarbonico.

COOH

$-C_6H_4OCH_3$

N

Si prepara aggiungendo alla soluzione di gr. 4,4 di ac. piruvico e gr. 6,8 di anisaldeide in 100 ccm. di alcool assoluto gr. 4,6 di anilina. Si fa bollire il miscuglio della reazione per 3 ore: per raffreddamento si separa l'acido metossifenilcinconinico, che si cristallizza dall'alcool sino a punto di fusione costante.

Gr. 0,1678 di sostanza diedero gr. 0,4474 di CO_2 e gr. 0,0742 di H_2O.

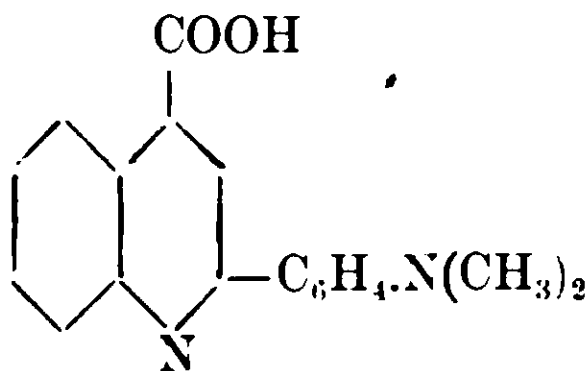
$C_{17}H_{13}O_3N$ Calcolato: C 73,11 ; H 4,66.
Trovato: C 72,71 ; H 4.91.

Quest'acido si presenta sotto forma di squamette giallognole fondenti a 217° ; le soluzioni negli alcali caustici, nel carbonato sodico e nell'ammoniaca sono incolore. A contatto di un acido minerale si colora piu intensamente in giallo.

Acido α-(p)-dimetilaminofenil-γ-chinolincarbonico.

COOH

$-C_6H_4.N(CH_3)_2$

N

Si prepara come il precedente sciogliendo in 100 ccm. di alcool assoluto gr. 4,4 di ac. piruvico e gr. 7,4 di aldeide p-dimetilaminobenzoica, ed aggiungendo al miscuglio gr. 4,6 di anilina. Si fa bollire a ricadere per tre ore: per raffreddamento si separano dei cristallini rosso rubino che si ricristallizzano dall'alcool. Rendimento gr. 1,7.

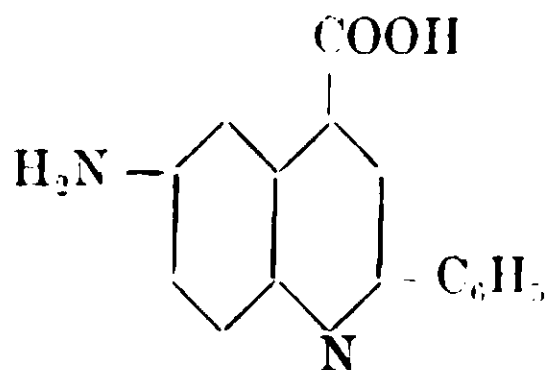
Gr. 0,1295 di sost. diedero gr. 0,3512 di CO_2 e gr. 0,0696 di H_2O.
Gr. 0,1578 di sost. diedero 12,2 ccm. di N a 9°,5 e 762 mm.
Gr. 0,1560 di sost. diedero 12,6 ccm. di N a 14°,5 e 760 mm.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Calc.: C 73,97 ; H 5,48 ; N 9,58
Trovato: C 73,96 ; H 6,01 ; N 9,61 ; 9,48.

Questa sostanza fonde con decomposizione a 192° e si presenta sotto forma di cristallini d'un bel rosso rubino solubili nell'ammoniaca, nel carbonato sodico e negli alcali in un liquido leggermente giallognolo. Si scioglie negli acidi diluiti in un liquido incoloro; per aggiunta di alcool si ha un'intensa colorazione rossa. In acido cloridrico alcoolico si scioglie dando un liquido leggermente giallognolo: per diluizione con acqua compare un'altra volta la colorazione rossa intensa.

La sostanza è poco solubile a freddo nei solventi ordinari, insolubile in acqua, discretamente solubile anche a freddo nell'acido acetico glaciale e diluito, in alcool è un poco solubile a caldo.

Ac. 6-amino-α-fenil-γ-chinolincarbonico

COOH
H_2N —
N
- C_6H_5

Si prepara come il precedente impiegando aldeide benzoica, acido piruvico e p-fenilendiamina in quantità equimolecolari. Fonde a 160° con decomposizione; è pochissimo solubile in alcool ed in etere. Si scioglie negli alcali, carbonato sodico ed ammoniaca dando un liquido giallo-rossastro; la soluzione negli acidi è rossa [1].

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ Calc.: N 10,60; trovato N 10,29.

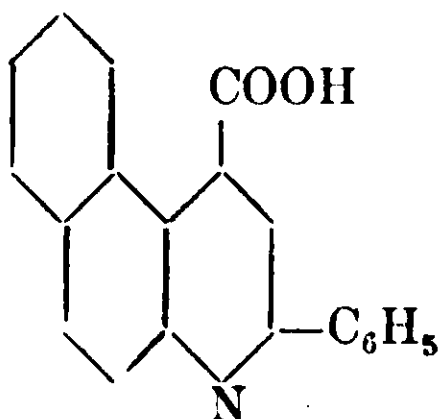
(1) La purificazione di questa sostanza non è molto facile: siccome nella reazione si ottengono anche altri prodotti, lo studio dell'acido e dalla reazione sarà ripreso.

Acido-α-fenil-(β)-naftochinolin-γ-carbonico.

(*Diapurina*; vedi in seguito)

COOH

—C_6H_5

N

Si prepara aggiungendo alla soluzione di gr. 4,4 di ac. piruvico e gr. 5,3 di aldeide benzoica in alcool, una soluzione pure alcoolica di gr. 7,1 di β-naftilamina. In tutto si impiegano 100 ccm. di alcool. Il miscuglio della reazione si fa bollire a ricadere. Già pochi minuti dopo l'aggiunta della naftilamiha, si separa una sostanza cristallina giallognola. la cui quantità aumenta rapidamente. Dopo 3 ore si lascia raffreddare il tutto fino a 50-60° e si filtra alla pompa. Il precipitato viene lavato una volta con alcool bollente, poi con alcool e con etere. Si ha cosi l'acido α-fenil-(β)-naftocinconinico, sotto forma di squamette giallognole, fondenti senza ulteriore purificazione a 294° [1]. La sostanza è inodora e insapora. Si scioglie nei carbonati alcalini molto bene se prima viene bagnata con alcool; in acqua i sali alcalini sono poco solubili. Dalle acque madri della reazione si separa lentamente una sostanza incolora cristallina, che si può purificare cristallizzandola dallo xilolo, dall'alcool, o meglio ancora da un miscuglio di alcool amilico ed acido acetico. Dall'analisi risulta che si tratta di un derivato biidrogenato dell'ac. α-fenil-(β)-naftocinconinico.

Gr. 0,1841 di sostanza diedero gr. 0,5368 di CO_2 e gr. 0,0962 di H_2O.

Gr. 0,1686 di sostanza diedero gr. 0,4918 di CO_2 e gr. 0,0770 di H_2O.

Gr. 0,2637 di sostanza diedero ccm 11,2 di N a 15° e 762 mm,

$C_{20}H_{13}O_2N$ Calc.:	C 80,26;	H 4,35;	N 4,68
$C_{20}H_{15}O_2N$ Calc.:	C 79,73;	H 4,92;	N 4,65
Trovato:	C 79,70; 79,75;	H 5,26; 5,07;	N 4,71

Questo diidroderivato si presenta sotto forma di cristallini bianchi duri, ben conformati, fondenti a 226°; è solubile a caldo in al-

[1] Ann. der Chem. *249*, 129.

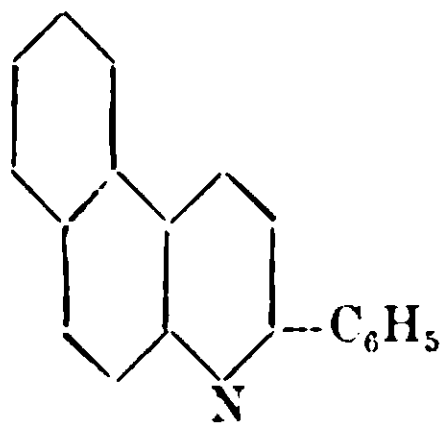
cool e in xilolo ed in acetone dai quali cristallizza: solubile pure a caldo in acido acetico, insolubile in etere ed in ligroina. Si scioglie negli alcali caustici, nel carbonato sodico e nell'ammoniaca specialmente se prima viene umettato con alcool. Non si scioglie negli acidi diluiti.

Dalla soluzione in ammoniaca per aggiunta di un eccesso di ammoniaca, si separano lentamente dei cristallini incolori del sale d'ammonio, che però non si riesce a purificare. Gli altri sali non cristalizzano.

Fornisce assai facilmente un etere metilico ([1]). A differenza dell'acido fenilnaftocinconinico, viene ossidato assai facilmente dal permanganato ([1]).

Tanto l'acido fenilnaftocinconinico, come il diidroderivato su descritto sono ugualmente costituiti. Difatti il diidroderivato, scaldato con calce sodata, fornisce la stessa base (β)-nafto-α-fenil-chinolina ([2]) che si ottiene dall'acido fenilnaftocinconinico.

—C_6H_5

N

A tal fine il diidro-derivato ben secco si scalda a fuoco diretto in una storta infusibile con 3 volte il suo peso di calce sodata. Distilla in questa maniera una sostanza bianca oleosa che cristallizza già nel collo della storta. Contemporaneamente si ha sviluppo di idrogeno La α-fenil-(β)-naftochinolina si polverizza e cristallizza da molto alcool.

Gr. 0,1566 di sostanza diedero 7,6 ccm. di N a 15° e 770° mm.

$C_{19}H_{13}N$ Calc.: N 5,49; trovato: N 5,76.

Questa base fonde a 188° come ha trovato Doebner (l. c.) per l'α-fenil-(β)-naftochinolina. Evidentemente avviene contemporaneamente all'eliminazione di anidride carbonica una diidrogenazione.

([1]) Dell'etere metilico e dei prodotti d'ossidazione verrà riferito in altra memoria; lo studio di tali prodotti si presenta del massimo interesse anche per poter stabilire dove si è addizionata la molecola d'idrogeno.

([2]) Ann. d. Chemie *249*, 131.

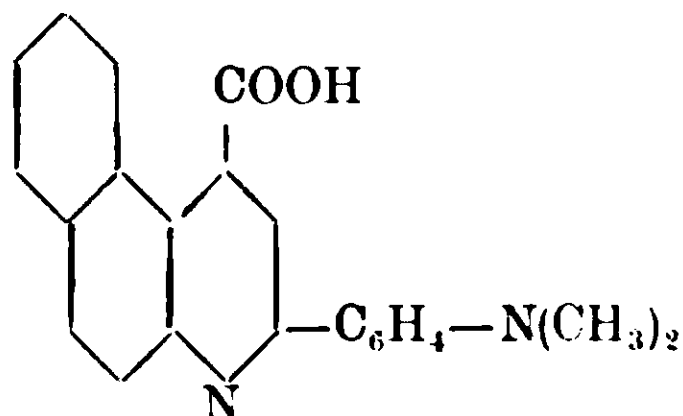
Per ingestione della base, compare nelle orine una sostanza rossastra che dà un picrato fondente, cristallizzato dall'acqua, a 278°.

Fu studiata l'azione eliminatrice dell'ac. urico, anche dell'idroderivato.

Ac. α-(p)-dimetilaminofenil-β-naftocinconinico

COOH

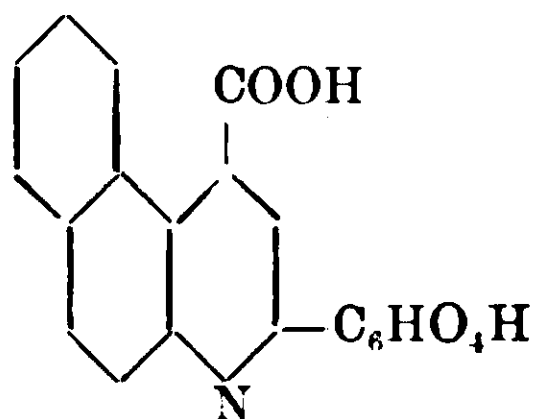
—C_6H_4—$N(CH_3)_2$

N

Si prepara come la *diapurina* (ac. α-fenil-(β)-naftocinconinico) impiegando invece di aldeide benzoica l'aldeide p-dimetilaminobenzoica (gr. 7,4). La sostanza lavata con alcool bollente e successivamente con alcool e con etere è già pura; fonde infatti a 305° [1]. Dalle acque madri si ottiene anche in questo caso una sostanza gialloaranciata, molto più solubile, fondente a 275° [2].

Acido α-(o)-ossifenil-β-naftocinconinico [3]

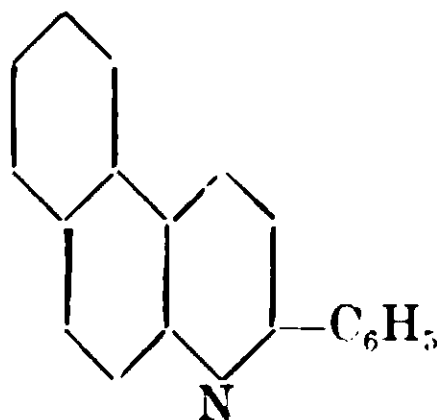
COOH

—C_6HO_4H

N

Si ottiene come il precedente, dall'acido piruvico (gr. 4,4) aldeide salicilica (gr. 6,1) e β-naftilamina (gr. 7,1) sotto forma di bellissimi cristalli giallognoli.

Fu studiata inoltre l'azione sull'eliminazione dell'acido urico, dell'*α-fenil-(β)-naftochinolina*:

—C_6H_5

N

[1] Berichte 37, 1743.

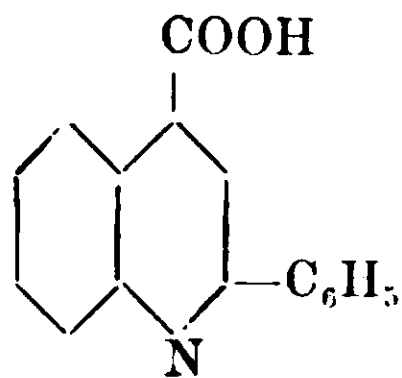
[2] Qnesta sostanza dimostra dall'analisi e per il suo contegno chimico essere il diidro derivato dell'ac. α-(p)-dimetilaminofenil-β-naftocinconinico. Su ciò verrà riferito in un'altra Nota.

[3] Berichte 27, 2029.

e dell'*acido α-fenilcinconinico (atophan* del commercio):

COOH

$-C_6H_5$

N

quest'ultimo a scopo comparativo.

Fra le sostanze sopracitate non abbiamo osservato alcun aumento di acido urico con i seguenti acidi: α-(p)-metossifenil-γ-chinolincarbonico; α-(p)-dimetilaminofenil-γ-chinolincarbonico; ac. 6-amino-α-fenilchinolin carbonico. Abbiamo avuto un aumento poco rilevante (dal 15 al 18 %) con l'acido α-(o)-ossifenil-β-naftolcinconinico.

Aumento più rilevante (dal 18— al 27 %) abbiamo avuto con l'acido α-(p)-dimetilaminofenil-(β)-naftocinconinico; diidro-α-fenil-(β)-naftochinolincarbonico e coil'α-fenii-(β)-naftochinolina.

Aumento rilevantissimo si ebbe con l'ac. 2- fenilchinolin-γ-carbonico (alophan) e coll'ac - α - fenil - (β) - naftochinolin carbonico (Diapurina [1]).

Fra le numerosissime esperienze eseguite con questa sostanza riportiamo qui. per amore di brevità, soltanto la media dei risultati di alcune di esse

Gr. di diapurina somministr.	Quantità di orina	Quantità di ac. urico	OSSERVAZIONI
—	1251 ccm.	gr. 0,66	Media di 8 determinazioni eseguite su individui normali, sottoposti a dieta mista costante.
1	1390 »	» 1,035	id. id.
—	1268 »	» 0,56	id. id.

[1] Questa sostanza, in seguito a numerosi e brillanti successi terapeutici in casi di uricemia, gotta ecc. viene posta in commercio dall'Istituto Neoterapico Italiano (Bologna) sotto il nome di ***diapurina***. La sostanza ***non porta mai l'intorbidamento nelle urine*** così deplorato da tanti Autori a proposito dell'atophan ed è ***sempre tollerata perfettamente*** da tutti i malati.

Nei singoli casi però ci possono essere nell'azione di questa sostanza, differenze individuali, ed anche differenze nello stesso individuo in epoche diverse, come già venne osservato da altri Autori a proposito dell'*atophan*. Così noi colla diapurina abbiamo osservato come aumento minimo di ac. urico il 30,7 %, come massimo il 94 %. Questo però negli individui normali. Negli uricemici gli aumenti furono anche assai maggiori (anche il 156 %) accompagnati a miglioramento notevolissimo dei sintomi obbiettivi e subbiettivi. Valga come esempio la seguente esperienza.

Giornate d'esperienza	Gr. di diapurina somministr.	Quantità di orina	Quantità di ac. urico	OSSERVAZIONI
I	—	970 ccm.	gr. 0,737	Si tratta di un gottoso sessantenne in preda ad un accesso che lo tiene immobilizzato a letto: le articolazioni delle mani e dei piedi sono gonfie e dolentissime.
II	1	1540 »	» 1,87	Gonfiezze e dolori legg. dimin.
III	1	1325 »	» 1,477	id. id. diminuiti
IV	1	1940 »	» 1,55	id. id. id.
V	1	1630 »	» 1,64	Notevolissima diminuzione dei sintomi obbiettivi e subbiettivi.
VI	—	2000 »	» 1,08	id. id. id.
VII	—	2000 »	» 0,72	Gonfiezze scomparse si muove senza dolori.

Invece l'azione della *diapurina* è meno intensa, e continua assai meno a lungo se si esperimenta con individuo normale e tanto più se tenuto da alcuni giorni a dieta apurinica. Valga come esempio la seguente esperienza:

Giorni di esperienza	Gr. di diapurina somministr.	Quantità di orina	Gr. di ac. urico eliminato	N. delle basi puriniche	N. totale orinario	Osservazioni
I. II. III. IV	—	—	—	—	—	**Dieta apurinica**
V	—	1430 ccm.	0,5514	0,04004	12,25	»
VI	—	1270 »	0,5214	0,04804	12,41	»
VII	gr. 2 in un'ora	1450 »	*0,6577*	0,0444	12,38	»
VIII	» 2 »	1300 »	*0,6026*	0,0455	12,37	»
IX	» 1,50 »	1200 »	*0,4327*	0,0454	12,66	»
X	—	1150 »	0,4445	0,045	12,68	»

L'azione della diapurina sull'eliminazione dell'ac. urico è, nella dieta apurinica, come si vede, assai meno intensa (aumento 26 %) che in individui uricemici: nella dieta apurinica appare ancora che l'azione della diapurina manca completamente al terzo giorno di somministrazione continuata. Questi fatti come pure la considerazione che la diapurina non porta mai alcun disturbo, e che per azione di essa non si modifica la quantità di acido fosforico orinario (esperienze non riportate in questa Nota) come pure che non si osservano modificazioni degne di nota nella quantità di azoto totale orinario, ci fanno escludere che la sostanza porti profonde modificazioni nel ricambio materiale e che l'ac. urico eliminato in più derivi da aumentata scissione dei nucleoproteidi delle cellule, o da ossidazione ad ac. urico delle purine che normalmente si eliminano, giacchè la quantità di queste ultime non offre apprezzabili variazioni.

Riteniamo che il meccanismo di azione ammesso da Weintraud per l'*atophan* [1] debba in gran parte ammettersi anche per la diapurina, la quale faciliterebbe ed accelererebbe in modo assai notevole l'eliminazione dell'ac. urico dall'organismo (teoria eliminativa o renale). Ma riteniamo ancora, e questo specialmente in base alle esperienze eseguite con dieta apurinica, che la diapurina determini una specie di mobilizzazione di residui di nucleine depositate negli

[1] Weintraud, Therapeutische Monatshefte, XXVI (1912) 21.

organi (fegato) e faciliti l'ossidazione dei gruppi purinici di questi residui ad ac. urico, che viene nel modo più rapido eliminato ([1]).

L'azione della diapurina è tanto maggiore quanto maggiore è, per così dire, il bisogno che essa agisca, quanto maggiore cioè è il contenuto in acido urico del sangue o delle articolazioni, o il deposito di residui nucleinici negli organi.

Ma la sostanza non agisce assolutamente sul metabolismo cellulare ed è priva di tossicità, come noi abbiamo osservato.

Per quanto si riferisce poi all'influenza della costituzione delle sostanze studiate, sulla capacità di aumentare l'acido urico orinario, tenendo conto delle ricerche nostre e di Nicolaier e Dorn (loc. cit.) su derivati della chinolina e β-naltochinolina, possiamo dire: la presenza del fenile in posizione α è di capitale importanza. Infatti l'acido chinolincarbonico è assolutamente privo di ogni azione, come sono prive d'azione le sostanze in cui il fenile è sostituito dal metile. Ma non basta la semplice presenza del radicale fenile in posizione α in queste molecole perchè esse sieno attive: la presenza di un gruppo metossilico o aminico in posizione 6 neutralizza completamente l'azione; la presenza di un gruppo metilico in posizione 6 non esplica invece la stessa azione neutralizzante; il metossile che in posizione 6 rende la molecola inattiva, in posizione 8 non modifica almeno in modo sensibile l'azione eliminatrice. La presenza di due fenili in posizione 2 e 3 non modifica in modo sensibile l'azione intensa che si osserva con un fenile soltanto (in posizione 2).

La sostituzione di un idrogeno del fenile con altri gruppi (-OH ; $-N(CH_3)_2$: $-OCH_3$) toglie o diminuisce in modo sensibile l'azione fondamentale. È anzi interessante a notarsi, per quanto non facile a spiegarsi, che mentre la sostituzione di un idrogeno del radicale fenile col $-N(CH_3)_2$ nell'atophan toglie completamente l'azione, la stessa sostituzione nella diapurina la diminuisce, ma non la sopprime. La sostituzione dell'idrogeno del fenile coll'idrossile (in posizione *orto*) diminuisce l'azione senza però toglierla del tutto ([2]).

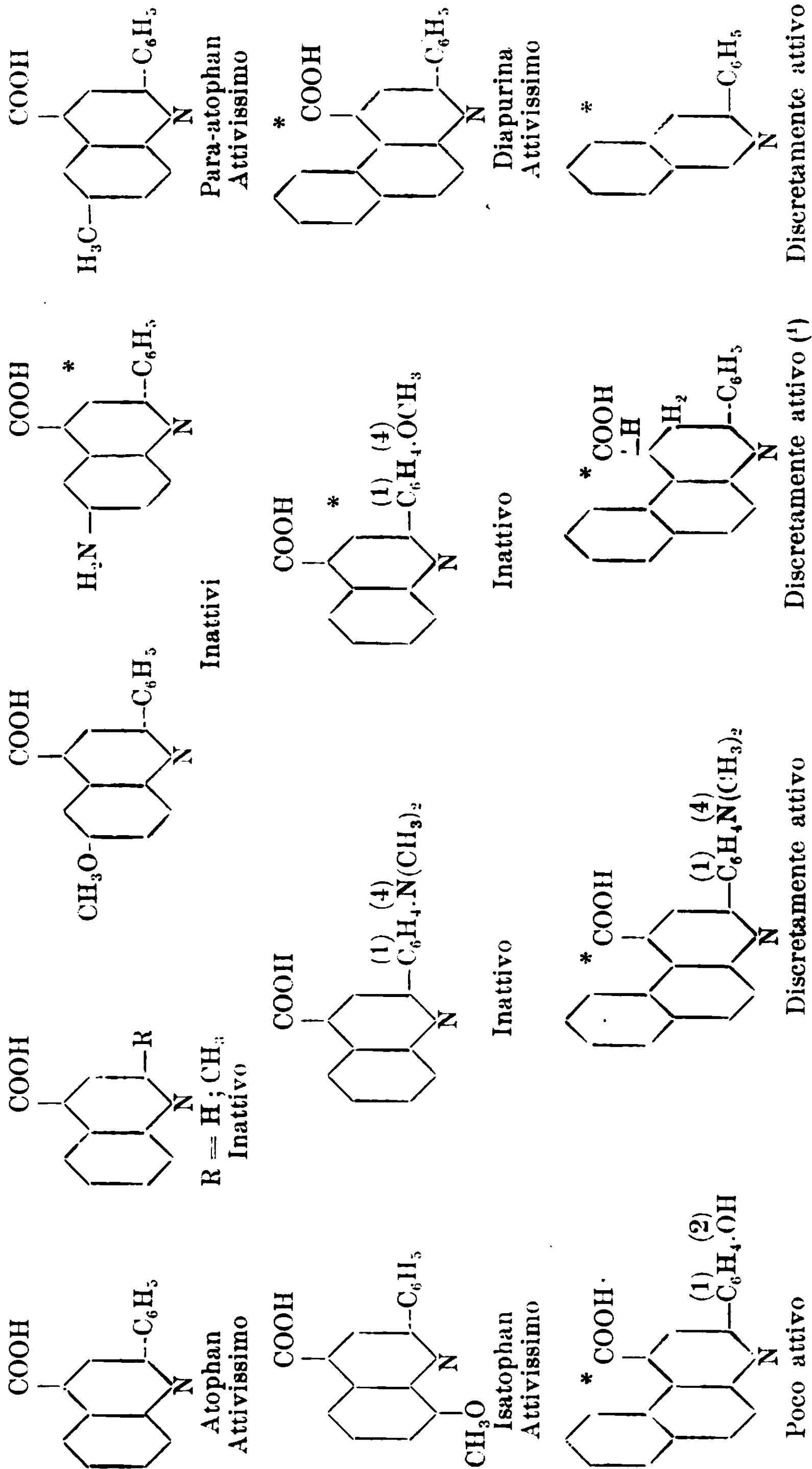
([1]) Vedi in proposito: Frank Verhandlung der 29 dentsch. Coug. f. inn. Med. Wiesbaden 1912; Frank und Przedborschi, Arch. f. exp. Path. und Pharm, 1912; Retzlaff, Zeitschrift f. exp. Path. u. Therap. 1913; Schittehelm und Ullmann id. id. *1913*, 360.

([2]) Questo fatto ha un notevole interesse perchè ci permette di dedurre che l'atophan o la diapurina esplicano la loro azione fondamentale come tali e almeno in parte prima di subire modificazioni nell'organismo. E di-

Anche l'idrogenazione nel nucleo piridico produce soltanto indebolimento nell'azione.

Importanza per lo svolgersi dell'azione fondamentale presenta pure il carbossile in posizione γ, per quanto esso da solo (ossia senza il fenile in posizione α) non porti ad alcun aumento nell'eliminazione dell'ac. urico, come pure non si ha alcun aumento per la presenza di due carbossili: la presenza del carbossile in γ serve a rinforzare l'azione fondamentale già posseduta dalla corrispondente base.

Riassumiamo i risultati su esposti con l'esposizione delle formule di struttura dei composti da noi e dai precedenti Autori studiati, accompagnate da un giudizio intorno alle loro azione fondamentale.

ciamo questo perchè secondo Skorzewoki e Sohn (Wien. Klin. Woch. *25* 593) l'atophan si eliminerebbe come ossiatophan ac. α-o [illegible] ilcinconinico Ora quest'acido (Nicolaier e Dorn) è assai meno attivo dell' atophan come pure assai meno attivo della diapurina à l'acido α-(o) ossifenil -β- naftocinconinico (Cinsa e Luzzatto).

*** Sostanze studiate da noi.**

(1) La formula di costituzione di questo diidro-derivato sarà discussa in una prossima nota.

Bologna — Istituto chimico della R. Università.

Camerino — Istituto di Farmacologia della R. Università.

Contributo allo studio fisico-chimico dello zolfo colloidale.

Nota di M RAFFO e O. ROSSI

In una nota precedente (¹), abbiamo descritto alcuni fatti riguardanti la conducibilità elettrica di alcuni elettroliti contenuti in soluzione di zolfo colloidale ed abbiamo dimostrato che la conducibilità dei cristalloidi di formazione della soluzione di zolfo colloidale, e cioè acido solforico e solfato di sodio, era molto diminuita in presenza delle particelle colloidali di zolfo. Supponemmo allora che i detti cristalloidi e le particelle di zolfo si trovassero in uno speciale equilibrio elettrico, che cioè i cristalloidi avessero ceduto dei loro elettroni alle particelle di zolfo, per stabilire quell'equilibrio elettrico, o meglio quella differenza di potenziale, necessaria all'esistenza della fase dispersa e che però questo passaggio di cariche elettriche dai cristalloidi alle particelle colloidali, conducesse ad una diminuzione di conducibilità. Infatti le particelle colloidali hanno una mobilità assai piccola in confronto a quella degli ioni e poichè la conducibilità di un elettrolita è funzione della velocità di migrazione degli ioni che si trovano in soluzione, la quale velocità è nulla o quasi per le particelle colloidali che posseggono carica, ne viene di conseguenza che tutte quelle cariche, passate dai cristalloidi al dispersoide zolfo, vengono sottratte dalle cariche che sono causa della conducibilità dei cristalloidi puri e però la conducibilità degli elettroliti in presenza della fase dispersa risulta minore.

Uno di noi (²) studiò il modo di comportarsi delle soluzioni di zolfo colloidale, per opera degli elettroliti che hanno il potere di coagulare lo zolfo. Lo zolfo contenuto allo stato di colloidale, coagula quando ad una soluzione del colloide venga aggiunto un cristalloide, capace di annullare la differenza di potenziale esistente fra i granuli del colloide e il mezzo che li contiene.

Trattando 10 cc. di una soluzione di solfo colloidale contenente in 100 cc. gr. 2,7180 di solfo, gr. 3,9260 di solfato di sodio e gr. 7,0070 di acido solforico, con 5 cc. di una soluzione normale di diversi sali di potassio si ottengono le seguenti quantità di coagulo:

(¹) Zeits. f. Koll. XI, p. 121 (1912). Gazz. Chim. Anno XLII, parte II.
(²) Zeits. f. Koll. Band IX, pag. 58, (1911).

5 cc. di soluzione N	Solfo precipitato gr.
KCl	0,1867
KBr	0,1922
KI	0,1955
KNO_3	0,1761
K_2SO_4	0,1741

Trattando invece 10 cc. di una soluzione di solfo contenente in 100 cc. gr. 2,6031 di solfo, gr. 3,7580 di solfato di sodio e gr. 6,8110 di acido solforico con soluzioni 2N di sali di sodio, si ebbero i seguenti risultati :

5 cc. di soluzione 2N	solfo precipitato gr.
Na Cl	0,0228
Na Br	0,0464
Na I	0,0512
Na No_3	0,0150

Trattando 10 cc. della predetta soluzione di solfo con soluzioni 4N di sali di sodio, si ebbero i seguenti risultati:

5 cc. di soluzione 4N	solfo precipitato gr.
Na Cl	0,0522
Na Br	0,0856
Na I	0,0916
Na NO_3	0,0312

Trattando 10 cc. di una soluzione di solfo contenente in 100 cc. ,7982, solfato di sodio gr. 3.8700, acido solforico gr. 6,4310, con 5 cc. di una soluzione 2N di diversi sali, si ebbero i seguenti risultati :

5 cc. di soluzione 2N	Solfo precipitato gr..
$Mg\ Cl_2$	0,0620
$Mg\ Br_2$	0,0533
$Mg\ (NO_3)_2$	0,0443
$Zn\ (NO_3)_2$	0,0525
$Al\ Cl_3$	0.0770

E con 5 cc. di soluzioni 4 N di diversi sali si ebbero i risultati seguenti:

5 cc. di soluzione 4N	Solfo precipitato gr.
$Mg\ Cl_2$	0,0695
$Mg\ Br_2$	0,0729
$Mg\ (NO_3)_2$	0,0549
$Zn\ (NO_3)_2$	0.0701
$Al\ Cl_3$	0,1182
$Cr\ (NO_3)_3$	0.0630

Come si vede i coaguli sono maggiori per i sali di potassio, e aumentano a seconda del peso molecolare dell'anione. Va notato che i nitrati facevano eccezione, perchè davano minor coagulo dei cloruri pure essendo maggiore il peso dell'anione.

Da nostri ulteriori studi risulta, che agendo con soluzioni di solfo contenenti pochissimo acido solforico e solfato di sodio rispetto allo solfo, con soluzioni cioè purificate per dialisi dalla maggior possibile quantità di acido solforico e solfato di sodio, le cose vanno molto diversamente. Alcuni cristalloidi, che in soluzioni di solfo non dializzate producono poco coagulo, come ad esempio, il cloruro d'alluminio e il nitrato di cromo, in soluzione contenente pochi cristalloidi in rapporto allo solfo, producono abbondande coagulo anche se in soluzione $\frac{N}{20}$ Le soluzioni dei sali di potassio precipitano maggiormente lo solfo delle soluzioni dializzate, che quello delle soluzioni non dializzate ed analogamente si comportano le soluzioni di sali di sodio, di magne-

sio, di zinco. I cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 hanno dunque una grande influenza sulla formazione dei coaguli; ma vi ha di più. I coaguli formatisi nelle soluzioni ricche di cristalloidi, sono completamente reversibili per opera del calore; noi possiamo ottenere la dissoluzione completa del coagulo formatosi. Infatti, trattando 4 cc. di una soluzione di solfo contenente in 100 cc. solfo gr. 2,4706, solfato di sodio gr. 5,6810, acido solforico gr. 9,3090, con 4 cc. di soluzione N/2 di diversi sali, abbiamo ottenuto coaguli che si ridisciolglievano a temperature, che per lo stesso catione, erano funzione diretta del peso molecolare dell'anione.

Le temperature di dissoluzione sono nella seguente tavola.

KI	Kbr	KCl	K_2SO_4	KNO_3	NaI	NaBr	NaCl
72°	58°	57°	62°	63°	27°	26°	19°

Anche qui abbiamo un'eccezione per il nitrato di potassio. Non si potè operare nelle medesime condizioni con soluzioni di solfato di sodio e nitrato di sodio perchè non si otteneva coagulo. Il motivo per cui abbiamo operato con 4 cc. di soluzione di solfo del titolo sopra accennato e 4 cc. di soluzione N/2 di cristalloidi, è dovuto al fatto che queste erano le migliori condizioni per ottenere coaguli fra loro comparabili. Infatti occorrevano quantità tali di cristalloidi, che potessero dare in ogni caso coagulo, senza però precipitare tutto lo solfo, in quanto che, un eccesso di cristalloide poteva eventualmente influire sulla dissoluzione del coagulo. La temperatura di dissoluzione di questo coagulo si determinò prendendo il grado di temperatura alla quale il coagulo era sciolto e il liquido presentava la stessa trasparenza di un campione della stessa soluzione colloidale di solfo, mantenuta a quella temperatura.

Quando si tratta invece di soluzioni contenenti pochi cristalloidi acido solforico e solfato di sodio, i coaguli formatisi, in verun caso si sciolgono completamente col calore e quindi non sono completamente reversibili; la dissoluzione di tali coaguli si ottiene solo per aggiunta di acido solforico. Si può dunque da ciò dedurre che la condizione necessaria e sufficiente per la dissoluzione dei coaguli col calore, è la presenza di una determinata quantità di acido solforico.

Noi abbiamo voluto studiare il modo di variare della conducibilità elettrica, in presenza di solfo colloidale, dei due elettroliti contenuti nella soluzione di solfo, acido solforico e solfato di sodio e di un nuovo elettrolita aggiunto, quando questo riesca a coagulare parte dello solfo. Abbiamo pure voluto vedere come varia questa conducibilità a diverse temperature e cioè di mano in mano che il coagulo si scioglieva. E poichè, come si è detto sopra, i coaguli si comportano diversamente a seconda che essi sono prodotti in soluzioni dializzate o no, abbiamo operato e con le une e con le altre, per studiare e nell'uno e nell'altro caso la conducibilità elettrica.

Abbiamo riscontrato [1] che la conducibilita elettrica dei due cristalloidi, acido solforico e solfato di sodio, in presenza di solfo colloidale era circa la metà di quella posseduta dai due cristalloidi in assenza di solfo.

Aggiungendo un determinato cristalloide, che aveva la proprietà di coagulare parte dello solfo, potevano avvenire i seguenti fenomeni:

1°) Addizionando la soluzione colloidale di solfo contenente acido solforico e solfato sodico, con un nuovo cristalloide, si veniva ad aumentare la conducibilità elettrica della soluzione complessiva.

2°) Una parte dello solfo, coagulando, perdeva le cariche elettriche, che aveva tolto al cristalloide e restituiva quindi allo stesso le dette cariche. Come conseguenza ne sarebbe derivato un aumento di conducibilita elettrica.

3°) Il nuovo cristalloide poteva venir impegnato collo solfo esistente in soluzione: sarebbe derivato da ciò una diminuzione della conducibilità.

4°) Il coagulo contiene sempre dei cristalloidi. e in specie del cristalloide coagulatore; questa ultima quantità non conduce più e a conduttività totale, data dalla conducibilità della soluzione di solfo, acido solforico e solfato di sodio, più quella del cristalloide aggiunto, doveva essere diminuita.

Come si vede, molti erano i fatti che potevano ed aumentare e diminuire la conducibilità totale, e a seconda che predominavano o l'uno o l'altro noi avremmo dovuto ottenere o un aumento o una diminuzione della conducibilità totale; in ogni caso si sarebbe dovuto formare un equilibrio elettrico fra tutti questi componenti, equilibrio

[1] Zeits f. Koll. pag. *121* (1912) — Gazz. Chim. Anno XLII, parte II.

che a seconda delle condizioni d'esperienza, poteva spostarsi o in un senso o in un altro.

Aumentando la temperatura potevano avvenire i seguenti fatti:

1°) Aumento della conducibilità dei tre elettroliti, per maggiore mobilità degli ioni per opera del calore.

2°) Una parte o tutto lo solfo coagulato si sarebbe disciolto, impegnando o no cariche elettriche dei cristalloidi.

Nel primo caso, a seconda che la quantità di cristalloide impegnato si fosse avvicinata alla quantità liberata per opera della coagulazione, la conducibilità elettrica si sarebbe avvicinata alla totale calcolata a quella temperatura ; nel secondo caso invece, sarebbe sempre minore della calcolata, a meno che lo zolfo, coagulandosi, non liberasse del cristalloide impegnato.

3°) Quella parte del cristalloide coagulante, che era impegnata con lo solfo, si sarebbe disciolta e quindi la conducibilità trovata si avvicinerebbe maggiormente alla calcolata a quella temperatura. Anche qui, come si vede, sono molti i fatti che possono accadere ; tutti questi condurrebbere a un limite e cioè :

Che la conducibilità della soluzione contenente solfo, cristalloidi preesistenti e cristalloidi coagulanti, dovrebbe coll'aumento della temperatura, avvicinarsi sempre più alla somma delle conducibilità di due sistemi.

Vedremo in seguito che questo fatto si verifica solo con soluzione di solfo contenenti pochi cristalloidi, mentre in soluzioni ricche di cristalloidi, le cose procedono inversamente,

A nostro vedere i risultati sperimentali, danno la spiegazione dei fenomeni elettrici che supponiamo avvenire nelle soluzioni di solfo coagulato per opera di un cristalloide, poichè abbiamo trovato che nella maggior parte, si formano veri e propri equilibri, la cui spegazione appare assai chiara.

PARTE SPERIMENTALE

Determinammo la conducibilità elettrica di una soluzione dializzata di solfo contenente in 100 cc., solfo gr. 2,8547, solfato di sodio gr. 0,2727, acido solforico gr. 0,2941, addizionata di soluzione circa $\frac{N}{20}$ di nitrato di cromo.

Lo solfo era coagulato in buona parte ma non completamente. Le determinazioni di conducibilità erano fatte a 18°. 28°, 38°. Determinammo poscia separatamente la conducibilità della soluzione di solfo e quella della soluzione di Cr $(NO_3)_3$ alle medesime temperature, e in modo che in 4 cc. di soluzione, e nell'uno e nell'altro caso, fossero contenute le medesime quantità di solfo, solfato di sodio, acido solforico e di Cr $(NO_3)_3$ che erano contenute nei 4 cc. ove era avvenuto il coagulo. Questo fu fatto per avere dati comparabili.

Sommando la conducibilità dello solfo, acido solforico e solfato di sodio con quella della soluzione di nitrato di cromo, si ebbe la conducibilità totale calcolata che fu paragonata a quella trovata nella soluzione coagulata.

I risultati sono contenuti nella seguente tavola.

TAVOLA I.

	Soluzione di solfo cc. 2		Soluzione $C_2(NO^3)_3$ $N/_{20}$ cc. 2		
Temper.	Conducibil. soluzione (solfo + H_2SO_4 + Na_2SO_4)	Conducibil. soluzione di $Cr(NO_3)_3$	Somma delle conducibilità	Conducibilità soluzione solfo + H_2SO_4 + Na_2SO_4 + $Cr(NO_3)_3$	Differenza
18°	$44,34^{-4}$	$13,58^{-4}$	$57,92^{-4}$	$61,00^{-4}$	$+ 3,08^{-4}$
28°	$50,81^{-4}$	$16,53^{-4}$	$67,34^{-4}$	$70,15^{-4}$	$+ 2,81^{-4}$
38°	$59,63^{-4}$	$20,96^{-4}$	$80,59^{-4}$	$80,39^{-4}$	$- 0,20^{-4}$

Alla temperatura di 18° come risulta dalla tabella, il valore trovato nella soluzione coagulata è maggiore della somma delle due conducibilità fatte separatamente. A 28° il valore trovato è sempre maggiore della somma delle due conducibilità. A 38° il valore è uguale alla somma delle conducibilità separate; la piccola differenza in quest'ultimo caso è imputabile ad inevitabili errori di esperienza.

Un'identica soluzione di solfo fu trattata con soluzione circa $N/_{10}$ di bromuro di potassio. Il coagulo formatosi era molto minore che nel caso precedente e più solubile a caldo sebbene non completamente.

Si fecero le medesime determinazioni, e i risultati sono i seguenti:

TAVOLA II.

Soluzione di solfo cc. 2			Soluzione di KBr $^N/_{10}$ cc. 3		
Temper.	Conducibil. soluzione (solfo $+H_2SO_4$ $+Na_2SO_4$)	Conducibil. soluzione di KBr $^n/_{10}$	Somma delle conducibilità	Conducibilità soluzione solfo $+H_2SO_4$ $+Na_2SO_4$ $+KBr$	Differenza
18°	$44,34^{-4}$	$53,02^{-4}$	$97,36^{-4}$	$101,11^{-4}$	$+3,75^{-4}$
28°	$50,81^{-4}$	$65,88^{-4}$	$116,69^{-4}$	$119,53^{-4}$	$+2,84^{-4}$
38°	$59,63^{-4}$	$77,51^{-4}$	$137,14^{-4}$	$137,80^{-4}$	$+0,66^{-4}$

Anche in questo caso abbiamo osservato che a 18° la conducibilità della soluzione di solfo coagulato è superiore alla somma delle conducibilità eseguite separamente; che a 28° è sempre superiore del calcolato, ma che la differenza va diminuendo, fino a divenire nulla o quasi a 38°. Si fecero le stesse determinazioni con soluzione di solfo non dializzato contenente in 100 cc. solfo gr. 0,5220, Na_2SO_4 gr. 1,1550, H_2SO_4 gr. 1,9845 addizionati di soluzione $^N/_{10}$ di KCl.

I risultati furono i seguenti:

TAVOLA III.

Soluzione di solfo cc. 2			Soluzione $^N/_{10}$ KCl cc. 2		
Temper.	Conducibil. soluzione (solfo $+H_2SO_4$ $+Na_2SO_4$)	Conducibil. soluzione di KCl $^n/_{10}$	Somma della conducibilità	Conducibilità soluzione solfo $+H_2SO_4$ $+Na_2SO_4$ $+KCl$	Differenza
18°	$472,40^{-4}$	$49,02^{-4}$	$521,42^{-4}$	$448,50^{-4}$	$-72,92^{-4}$
28°	$522,30^{-4}$	$65,37^{-4}$	$587,67^{-4}$	$453,60^{-4}$	$-134,07^{-4}$

Come risulta dalla tavola precedente, in queste condizioni esiste una differenza negativa, che va aumentando col crescere della temperatura e colla dissoluzione del coagulo.

Si operò analogamente con una soluzione identica di solfo, ma aggiungendo una soluzione $^N/_{10}$ di KI.

TAVOLA IV.

Soluzione di solfo cc. 2			Soluzione KI $^N/_{10}$ cc. 2		
Temper.	Conducibil. soluzione (solfo $+H_2SO_4$ $+Na_2SO_4$)	Cobducibil. soluzione di KI $^n/_{10}$	Somma della conducibilità	Conducibilità soluzione solfo $+H_2SO_4$ $+Na_2SO_4+KI$	Differenza
18°	472,40^{-4}	51,40^{-4}	523,80^{-4}	398.30^{-4}	-- 125,50^{-4}
28°	522,30^{-4}	64.25^{-4}	586,55^{-4}	440,70^{-4}	-- 145,85^{-4}

Anche in questo caso la differenza è negativa a 18° e aumenta a 28°. Le identiche determinazioni furono fatte sopra una soluzione di solfo dializzata e contenente in 100 cc. solfo gr. 1,9010, solfato di sodio gr. 0,4200, H_2SO_4 gr. 0,6027, addizionata di una soluzione circa $^N/_{10}$ di KCl.

Le temperature d'esperienza furono di 18° e 28° perchè a 38° il coagulo era completamente sciolto; i risultati sono i seguenti:

TAVOLA V.

Soluzione di solfo cc. 2			Soluzione KCl $^N/_{10}$ cc. 2		
Temper.	Conducibil. soluzione (solfo $+H_2SO_4$ $+Na_2SO_4$)	Conducibil. soluzione di KCl $^n/_{10}$	Somma della conducibilità	Conducibilità soluzione solfo $+H_2SO_4$ $+Na_2SO_4$ $+KCl$	Differenza
18°	112,50^{-4}	52,26^{-4}	164.76^{-4}	169.41^{-4}	+ 4,65^{-4}
28°	125,10^{-4}	67,10^{-4}	192,20^{-4}	192.40^{-4}	+ 0,20^{-4}

Si osserva come a 18° la conducibilità della soluzione coagulata è superiore a quella risultante dalla somma delle due conducibilità separate, e a 28° è eguale.

Si fece la stessa esperienza con un'identica soluzione di solfo dializzata e addizionata di una soluzione $^N/_{10}$ di KI.

In questo caso a 28° il coagulo era completamente sciolto.

TAVOLA VI.

	Soluzione di solfo cc. 2		Soluzione $^N/_{10}$ di KI cc. 2		
Temper.	Condncibil. soluzione (solfo $+H_2SO_4$ $+Na_2SO_4$)	Conducibil. soluzione di KI $^n/_{10}$	Somma delle conducibilità	Conducibilità soluzione solfo $+ H_2SO_4$ $+Na_2SO_4+KI$	Differenza
18°	112,50—3	51,10—4	163,60—4	166,00—4	+ 3,40—4
20°	125,10—4	64,30—4	189,40—4	189 60—4	+ 0,20—4

Anche in questo caso si osserva che mentre a 18° la conducibilità della soluzione coagulata è un poco superiore a quella calcolata per somma, a 28° diventa eguale.

Abbiamo inoltre fatto altre esperienze, per assicurarci che queste differenze ottenute non dipendessero da azioni reciproche esercitate dai cristalloidi preesistenti nelle soluzioni di solfo colloidale col cristalloide coagulatore aggiunto.

A tale scopo, esponemmo le soluzioni alla luce solare, per precipitare [1] lo solfo contenuto nella stessa soluzione che ci servì alle esperienze per il nitrato di cromo e per il bromuro di potassio. La soluzione ottenuta, filtrata per privarla dello solfo e contenente quindi solo acido solforico e solfato di sodio, fu addizionata con soluzione $^N/_{10}$ di nitrato di cromo.

Rifacemmo le esperienze nello stesso modo e nelle stesse condizioni in cui avevamo operato quando lo solfo era presente e riscontrammo che la soluzione dei cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4, privi di

(1) Koll. Zeitschr. B. XI, pag. 122 (1912); Gazz. Chim. Anno XLII, parte II.

solfo, conduceva circa il doppio di quella contenente la medesima quantità di cristalloidi insieme allo solfo [1]. Riscontrammo pure che la conducibità dei cristalloidi H_2SO_4, Na_2SO_4, $Cr(NO_3)_3$ era eguale alla somma della conducibilità della soluzione contenente H_2SO_4 e Na_2SO_4 e di quella della soluzione di $Cr(NO_3)_3$. Cioè era conforme alle previsioni.

Ripetendo le stesse esperienze per un altro cristalloide il ioduro di potassio, e così pure per la soluzione non dializzata addizionata di ioduro di potassio, riscontrammo in ogni caso che i cristalloidi coagulatori aggiunti non avevano alcuna azione sui cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 preesistenti nella soluzione di solfo colloidale.

Deduzioni.

Dall'esame della I. tabella risulta che, aggiungendo del nitrato di cromo $N/_{20}$ ad una soluzione di solfo colloidale contenente poco acido solforico e solfato di sodio, si ottenne un abbondante coagulo che non si scioglie del tutto a caldo e però non è completamente reversibile. Il coagulo contiene del cristalloide, nitrato di cromo. La conducibilità di tutto il sistema a 18° è di poco superiore ($+ 3.08^{-4}$) a quella che è data dalla somma delle conducibilità della soluzione di solfo, acido solforico e solfato di sodio e quella della soluzione di $Cr(NO_3)_3$. Aggiungendo del $Cr(NO_3)_3$ ad una soluzione dei cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 la conducibilità dovrebbe crescere di quel tanto che conduce il $Cr(NO_3)_3$; ciò infatti si verifica.

Dobbiamo pero considerare che per addizione del cristalloide si ottiene coagulo, perchè si neutralizzano le cariche che stabilivano quella differenza di potenziale fra i granuli del colloide e il mezzo che li contiene, cariche necessarie all'esistenza della fase dispersa.

Noi abbiamo veduto che i cristalloidi preesistenti nella soluzione di zolfo, erano in qualche guisa impegnati col dispersoide, in modo che la loro conducibilità era di molto diminuita. E' lecito quindi supporre che quando lo solfo coagula, per quella quantità che dallo stato solubile passa allo stato insolubile, vengano ad annullarsi tutte le cause che producevano l'abbassamento da noi trovato [2] nella

[1] Questo fatto risulta da una nostra precedente memoria (Gazz. Chim. loc. cit.).
[2] Koll. Zeitschr. (loc. cit.) — Gazz. Chim. (loc. cit.).

conducibilità dei cristalloidi e che quindi per quella quantità di solfo coagulata si debba avere un aumento della conducibilità elettrica. Infatti a 18° riscontriamo un crescendo che diventa più piccolo a 28° e che a 38° diventa eguale a 0. Quest'ultimo fatto è importantissimo per le conseguenze che se ne possono trarre. Abbiamo detto che il coagulo non è completamente reversibile, anzi a 38° è quasi del tutto indisciolto e a questa temperatura pure essendovi coagulo abbondante, riscontriamo essere nulla la differenza fra la somma delle conducibilità dello solfo H_2SO_4 Na_2SO_4 e del sistema $Cr(NO_3)_3$ acqua.

Appare dunque evidente che aggiungendo del $Cr(NO_3)_3$ ad una soluzione dializzata di solfo H_2SO_4 Na_2SO_4, e contenente quindi pochi cristalloidi in rapporto allo solfo, avviene che una parte dello solfo coagula e libera del cristalloide, venendo in questo modo ad accrescere la conducibilità totale, e nello stesso tempo, viene impegnato elettricamente del cristalloide coagulatore aggiunto, così che la conducibilità totale viene diminuita. Questo aumento e questa diminuzione tendono ad essere uguali; a 18° si manifesta una certa differenza, che col crescere della temperatura, va man mano scemando fino a diventare nulla a 38°.

Si può supporre che a 18° la quantità di cristalloidi liberati per opera della coagulazione dello solfo superi un po' quella impegnata dal cristalloide coagulatore; coll'aumentare della temperatura si scioglie un po' di solfo che è impegnato dal Na_2SO_4 e H_2SO_4, e si giunge così ad una temperatura in cui la quantità di H_2SO_4 e Na_2SO_4 liberata, corrisponde esattamente alla quantità di $Cr(NO_3)_3$ impegnata. Lo solfo coagulando restituisce al cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 le cariche tolte, ma le ritorna perchè ne assume delle nuove dal $Cr(NO_3)_3$; ed anzi ad una certa temperatura le cariche che assume sono eguali a quelle che cede.

Il $Cr(NO_3)_3$ dunque coagula lo solfo, perchè neutralizza le cariche che producevano la differenza di potenziale fra mezzo di dispersione e dispersoide, e questa neutralizzazione avviene con una cessione delle proprie cariche alle particelle di solfo, il quale a sua volta cede le proprie cariche ai cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4.

Lo stesso può dirsi per quanto avviene fra soluzione di solfo, H_2SO_4, Na_2SO_4 e soluzione $N/_{10}$ di KBr (Vedi tavola II.), e così pure

per quanto avviene fra soluzione di solfo, H_2SO_4 e Na_2SO_4 e soluzione di KCl e di KI (tavole V e VI).

In questi due ultimi casi abbiamo qualche differenza, e cioè che l'eguaglianza si ottiene a 28° e non a 38°. Ciò si spiega pensando che abbiamo agito in condizioni differenti, e cioè con una soluzione di solfo più ricca di cristalloidi, il che aumenta la solubilità del coagulo.

Infatti ecco le quantità dei cristalloidi contenuti nelle due soluzioni in questione.

1. Soluzione	2. Soluzione
S % gr. 2,8547	S % gr. 1,9010
Na_2SO_4 % gr. 0,2727	Na_2SO_4 % gr. 0,4200
H_2SO_4 % gr. 0,2941	H_2SO_4 % gr. 0,6027

Possiamo dunque dedurre questo principio:

Che versando un cristalloide coagulatore in una soluzione di solfo, contenente pochi cristalloidi preesistenti, a temperatura conveniente non si viene a turbare l'equilibrio elettrico esistente fra colloide e cristalloide, in quanto che vengono impegnate a spese del cristalloide coagulante, tante cariche quante sono quelle che il colloide cede coagulando ai cristalloidi preesistenti.

Ed ora prendiamo in considerazione ciò che avviene nelle soluzioni non dializzate e contenenti però molto acido solforico e solfato di sodio in rapporto allo solfo quando ad esse venga aggiunto un cristalloide coagulatore.

Dalla tabella III. si deduce come i fenomeni si comportino molto diversamente; riscontriamo infatti che la conducibilità del sistema solfo, H_2SO_4, Na_2SO_4, KCl non è uguale alla somma delle conducibilità del sistema solfo, H_2SO_4 e Na_2SO_4 addizionata a quella del sistema K Cl + acqua, ma è molto minore ed è perfino inferiore alla conducibilità del sistema solfo H_2SO_4, Na_2SO_4.

Anzi non solo si ottiene aumento di conducibilità aggiungendo cloruro di potassio alla soluzione di solfo e cristalloidi preesistenti, ma si ha una diminuzione, che va crescendo con la temperatura e che supera quindi, a coagulo disciolto, il valore della conducibilità del cristalloide coagulatore.

Lo stesso, ma più evindentemente accade, come risulta dalla tabella IV, per il caso dell'ioduro di potassio; avviene dunque l'inverso di quello che si manifesta nelle soluzioni dializzate.

Mentre in queste ultime osserviamo che la conducibilità della soluzione contenente solfo, H_2SO_4 Na_2SO_4 + cristalloide coagulatore, è a 18° di poco superiore alla somma della conducibilità dello solfo, H_2SO_4, Na_2SO_4 più quella del cristalloide coagulatore e che coll'aumentare della temperatura, la conducibilità della soluzione contenente il coagulo diventa uguale alla somma, nelle soluzioni non dializzate invece di un aumento, si nota una forte diminuzione, che cresce coll'aumentare della temperatura.

Per spiegare questo fatto, bisogna ammettere che non solo parte del cristalloide aggiunto venga impegnata elettricamente col colloide, in modo da non condurre affatto, ma che influisca altresì sui cristalloidi presenti in modo da determinare una cessione di cariche da parte dei cristalloidi acido solforico e solfato di sodio a favore del nuovo cristalloide.

Per essere più precisi dobbiamo ammettere che, aggiungendo ad una soluzione di solfo non dializzzato, un cristalloide coagulatore, questo ceda tante cariche al colloide e produca il passaggio di tante nuove cariche dai cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 alle particelle di solfo, in modo che queste cariche sommate, diano un valore superiore a quelle contenute nel cristalloide coagulatore. In altre parole chiamando con a le cariche del cristalloide H_2SO_4, con b quelie del cristalloide Na_2SO_4, le cariche utili per la conducibilità del sistema saranno lo seguenti:

$$(a - x) + (b - y)$$

dove x rappresenta le cariche che sono passate dal cristalloide H_2SO_4 allo solfo, e y quelle passate dal cristalloide Na_2SO_4 allo solfo. Aggiungendo un uuovo cristalloide, si viene ad aumentare le cariche utili esistenti nel sistema. Siano le cariche aggiunte c avremo allora che quelle utili del sistema, se le cariche del nuove cristalloide non sono impegnate col colloide, dovrebbero essere le seguenti:

$$(a - x) + (b - y) + c$$

Invece le cose non vanno così, perchè otteniamo tale forte diminuzione che non solo eguaglia il valore di c ma lo supera. Dunque dovrà avvenire che le cariche cedute dai cristalloidi acido solforico e solfato di soda, non saranno più rispettivamente x e y, ma due valori x' e y' in modo però che $x' + y' > x + y$, e poichè

bisogna credere che, alla sua volta, il cristalloide dggiunto ceda un numero z delle sue cariche c al colloide, così la conducibilità dovrà essere data dalle seguenti cariche:

$$(a - x') + (b - y') + (c - z) \text{ in modo che sia}$$
$$x' + y' > x + y \text{ e } (x'-x) + (y'-y) + z > c$$

Il cristalloide coagulatore impegna dunque alcune delle sue cariche col colloide, mentre nello stesso tempo, altre cariche passano dai cristalloidi preesistenti al colloide solfo.

Bisogna notare che si opera in presenza di coagulo, e che quindi parte dello solfo coagulando avrà ceduto ai cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 le cariche, che aveva sottratte quando era allo stato colloidale. Non ostante questa cessione il valore di $x' + y'$ dovra essere maggiore di $x + y$ perchè, se:

$$x' + y' = x + y$$

e se tutte le cariche c fossero passate al colloide, se cioè fosse:

$$c = z,$$

la conducibilità del sistema solfo, H_2SO_4, Na_2SO_4, sarebbe uguale a quella del sistema solfo, H_2SO_4, Na_2SO_4 + cristalloide coagulatore. L'esperienza ci ha invece dimostrato che la prima conducibilità è sempre superiore alla seconda, quindi $x' + y'$ non potrà essere uguale a $x + y$ e a maggior ragione non potrà essere minore.

Aumentando la temperatura si osserva dalle tabelle III, e IV, che aumenta sempre maggiormente la differenza fra le conducibilità dei due sistemi. Ciò si può comprendore benissimo pensando che nel primo caso, cioè a 18°, si aveva coagulo, quindi a quella temperatura esisteva dello solfo sotto forma insolubile che aveva ceduto ai cristalloidi presenti le cariche che lo tenevano in soluzione; a 28° il coagulo era scomparso e quindi di nuovo lo solfo che dallo stato insolubile passava a quello solubile, aveva assunto delle cariche dai cristalloidi aumentando quindi le cariche che l'impegnavano e diminuendo di conseguenza, la conducibilità del sistema. Perciò dobbiamo ammettere che: Aggiungendo «ad una soluzione « di solfo colloidale non dializzato e contenente quindi molto « acido solforico e solfato di sodio in rapporto allo solfo, un cristal- « loide capace di coagulare lo solfo, si viene a turbare enormemente « l'equilibrio elettrico esistente, poichè si viene a favorire un ulte-

« riore passaggio di cariche elettriche dai cristalloidi presenti al di-
« spersoide solfo ». Risulta quindi evidente che lo solfo colloidale esercita azioni importantissime sui cristalloidi presenti, specialmente riguardo allo stato elettrico speciale in cui essi si trovano in presenza del colloide solfo.

Il coagulo è veramente un fenomeno elettrico. Se esso avviene in soluzioni contenenti poco acido solforico e solfato di soda, esso è espresso da un principio molto semplice, che subisce leggere varianti, ma che è preciso ad una determinata temperatura.

« Quante sono le cariche cedute dallo solfo che è passato dallo
« stato solubile allo stato di coagulo, tante sono le nuove cariche im-
« pegnate dallo solfo a spese del cristalloide coagulato ».

Se il coagulo si forma in soluzioni contenenti invece molto acido solforico e solfato di sodio, le cose sono più complicate e si possono esprimere con questo principio:

« Aggiungendo ad una soluzione colloidale di solfo un cristal-
« loide coagulatore, esso cede delle cariche elettriche al colloide solfo
« e favorisce contemporaneamante il passaggio di cariche dai cri-
« stalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 allo solfo stesso ».

Bologna - Istituto di chimica farmceutica R. Università.

Ricerche sulla scissione degli aminoacidi racemici per mezzo di acidi attivi

Nota I di A COLOMBANO, G. SANNA e I. DELITALA

Data la debole funzione chimica di comportamento che presentano gli amino-acidi, è noto, come per la maggior parte di quei composti fra essi, che, contenendo atomi di carbonio asimmetrici, la teoria fa prevedere scindibili nelle due forme otticamente attive, non vengano utilizzati i metodi classici più frequentemente adoperati per lo sdoppiamento dei composti racemici nei loro antipodi ottici, e come per essi sia necessario ricorrere a degli artifizii speciali per riuscire più facilmente e meglio nello scopo.

Così il Fischer nei suoi estesissimi studi degli aminoacidi applica per questi composti un procedimento speciale, col quale eliminando la funzione basica del gruppo aminico, per addizione di radicali

acidi quali il benzoico, formico, acetico ecc., e salificando in seguito i prodotti così ottenuti con basi otticamente attive, ottiene, per cristallizzazione frazionata, le forme antipode che si possono ottenere libere per azione degli alcali [1].

F. Ehrlich [2] ottiene la separazione degli aminoacidi racemici, alanina, leucina, acido d-aminovalerianico, facendoli fermentare in soluzione zuccherina ed ha così la l. alanina, la d. leucina e l'acido l. aminovalerianico.

Altro metodo di separazione è quello usato da Pope e Gibson [3] saturando le proprietà acide o le basiche di un aminoacido racemico, per metà con una base od un acido inattivo e nell'altra metà con un acido od una base otticamente attiva e non racemica; ottengono così la separazione di una delle due forme col composto inattivo e dell'altra con quello attivo.

Più recentemente Betti e Mayer [4] per lo sdoppiamento dell'acido α-aminofenilacetico — scisso contemporaneamente da E. Fischer facendone il formil derivato e quindi trattandolo con una base attiva, la cinconina [5], e da F. Ehrlich [6] per parziale fermentazione dell'acido racemico. hanno usato due acidi attivi, il d. canfosolfonico cioè ed il d. bromocanfosolfonico, ottenendo, col primo, con ottimo rendimento, l'acido sinistrogiro, e col secondo, pure con rendimento quasi teorico, l'acido destrogiro.

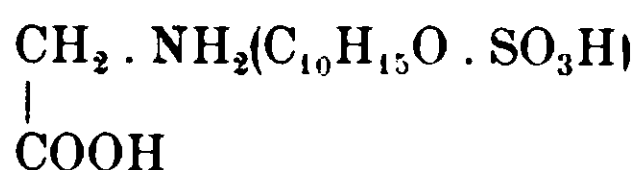
A noi non è sembrato del tutto privo d'interesse vedere come di fronte a questi acidi che sono sostanze abbastanza attive e che oggi così vantaggiosamente sono adoperati per la scissione di composti racemici, si comportino gli aminoacidi più semplici, quali la glicocolla, l' α-alanina, la leucina, la tirosina: accertare, anzitutto, se si formano i sali corrispondenti ed in questo caso osservare se nella formazione di questi sali si verifica una differenza di solubilità che permetta di utilizzarli praticamente per la scissione degli aminoacidi racemici nei loro antipodi.

A questo scopo abbiamo fatto diversi tentativi ma mentre per i

(1) B. *32*. 2454 (1899).
(2) C. B. II. 501 (1906); Biochem. I. 8-31²¹/₆
(3) Trans. , 1899 *75*, 1066.
(4) Gazz. *38*, p. II. pag. 571 (1908).
(5) *B*. *41*, 1286, (1908).
(6) *C*. *B*. (1908) I, 1632.

primi due aminoacidi da noi sperimentati — la glicocolla e la α-alanina — si ottiene in modo relativamente facile la formazione dei sali dell'acido d–canfosolforico, non altrettanto avviene per la leucina e la tirosina.

Se infatti si sciolgono, nella minor quantità di acqua, pesi equivalenti di acido d-canfosolforico e glicocolla e si concentra la soluzione ottenuta nel vuoto, su acido solforico, cristallizza un composto che al microscopio si presenta in prismi allungati, che fonde tra 165°-173°, molto igroscopico, solubile in alcool, meno solubile in etere, che è il *canfosolfonato di glicocolla*:

$$\begin{array}{l} CH_2 . NH_2(C_{10}H_{15}O . SO_3H) \\ | \\ COOH \end{array}$$

All'analisi infatti:

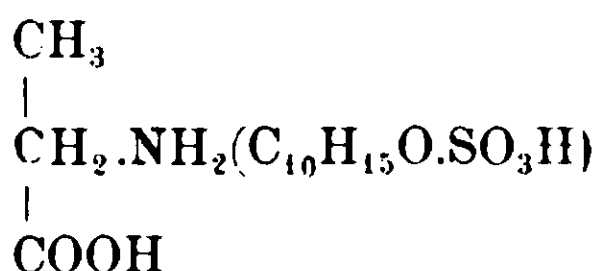
Sostanza gr.	0.3110:	CO_2 gr.	0.5265;	H_2O gr.	0.2035
» »	0.3150:	N cc.	13.4;	T. 17°;	H 758 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{12}H_{21}O_6NS$ %
C	46.14	46.90
H	7.27	6.84
N	4.93	4.56

Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 10,664 di questo sale osservata in tubo lungo 200 mm., manifesta una rotazione di + 3°,134

$$[\alpha]_D = + 14°,69$$

Ugualmente sciogliendo quantità equivalenti di α-alanina racemica e acido d-canfosolforico in poca acqua distillata e concentrando nel vuoto, cristallizza, col riposo, una sostanza bianca fusibile a 105°-110°, molto igroscopica, che è solubile in alcool ed in acqua, poco in etere acetico, acido acetico, acetone, benzolo, insolubile in etere e ligroina, solubile negli alcali e negli acidi nei quali si decompone e che è il *canfosolfonato di alanina:*

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2.NH_2(C_{10}H_{15}O.SO_3H) \\ | \\ COOH \end{array}$$

Ha reazione fortemente acida, decompone i carbonati alcalini ed il carbonato di rame, riscaldata a b. m., anche a bassa temperatura:

diventa facilmente sciropposa e non cristallizza che dopo molto tempo.

All'analisi:

Sostanza gr. 0,2494: CO_2 gr. 0,4217; H_2O gr. 0,1727.
» » 0,5643; N cc. 18,5; T 14°; H 769 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{13}H_{23}O_6NS + 1H_2O$ %
C	46,43	46,01
H	7,67	7,37
N	3,90	4,12

Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 12,153 di questo sale, osservata in un tubo lungo 200 mm. dà una rotazione di + 3,476 da cui:

$$\left[\alpha\right]_D^{18^\circ} = + 14^\circ,33$$

Tuttavia però come era facile prevedere — dato il modo di separazione di questo sale — l'aminoacido ottenuto, decomponendo questo prodotto con ammoniaca alcoolica, è racemico ed il metodo perciò non può adoperarsi per lo sdoppiamento di questi composti nei loro antipodi ottici.

Uguali risultati si ebbero — sotto questo punto di vista — anche modificando le condizioni sperimentali: agendo infatti sia su soluzioni concentrate o su soluzioni diluite, sia adoperando l'equivalente o $^1/_2$ equivalente di acido attivo, usando come solvente l'acqua, acqua e alcool, alcool assoluto, alcool ed etere, operando nelle più svariate condizioni di temperatura siamo sempre pervenuti allo stesso sale che per decomposizione dà l'*aminoacido racemico.*

Nè migliori risultati si ebbero sostituendo all'acido d-canfosolfonico il d-bromocanfosolfonico. Anche con questo acido, operando nelle più svariate condizioni, si ottiene sempre una sostanza sciropposa che all'analisi corrisponde al sale d'alanina, ma che non cristallizza neppure dopo lungo riposo, concentrazione o precipitazione con solventi diversi.

Come per l'alanina, rispetto a questi acidi solfonici attivi, così pure si comporta la leucina racemica.

Sciolta in pochi cc. d'acqua la quantità calcolata di acido canfosolfonico, alla soluzione fu aggiunta la leucina calcolata ed il tutto riscaldato a b. m. all'ebollizione fino ad ottenere un miscuglio uni-

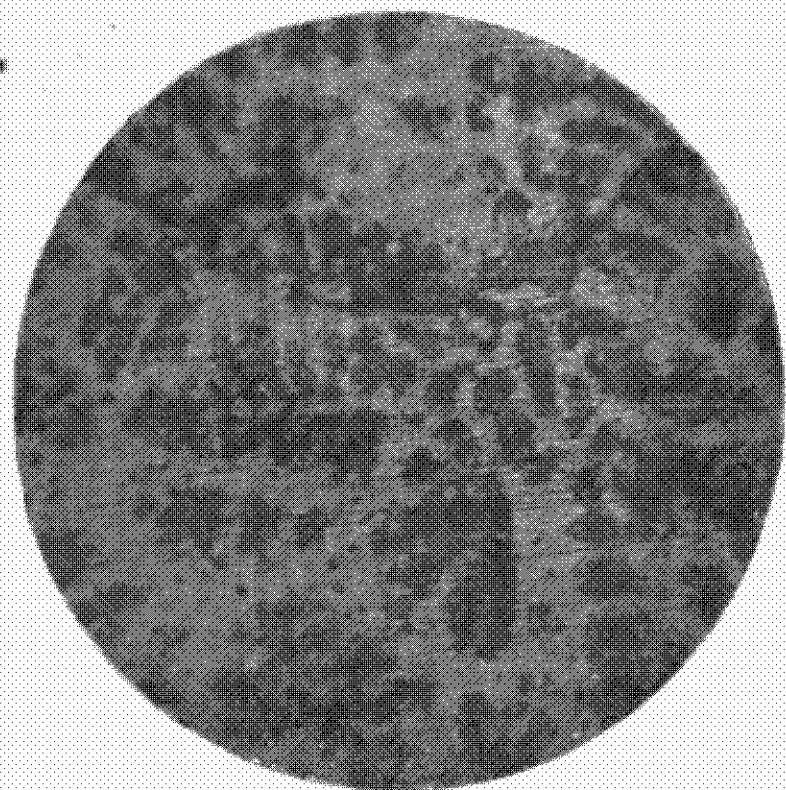
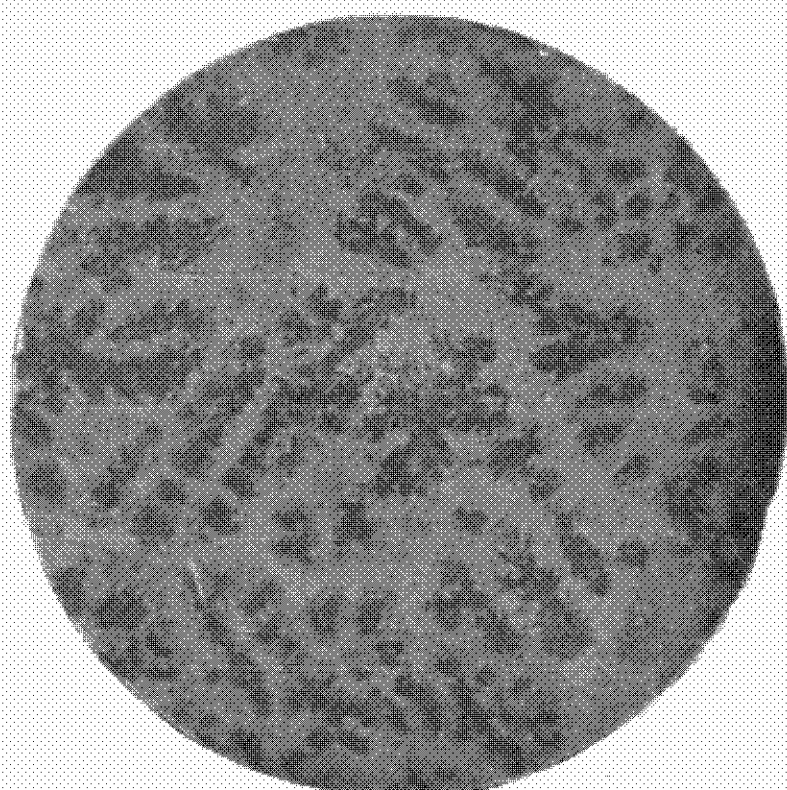
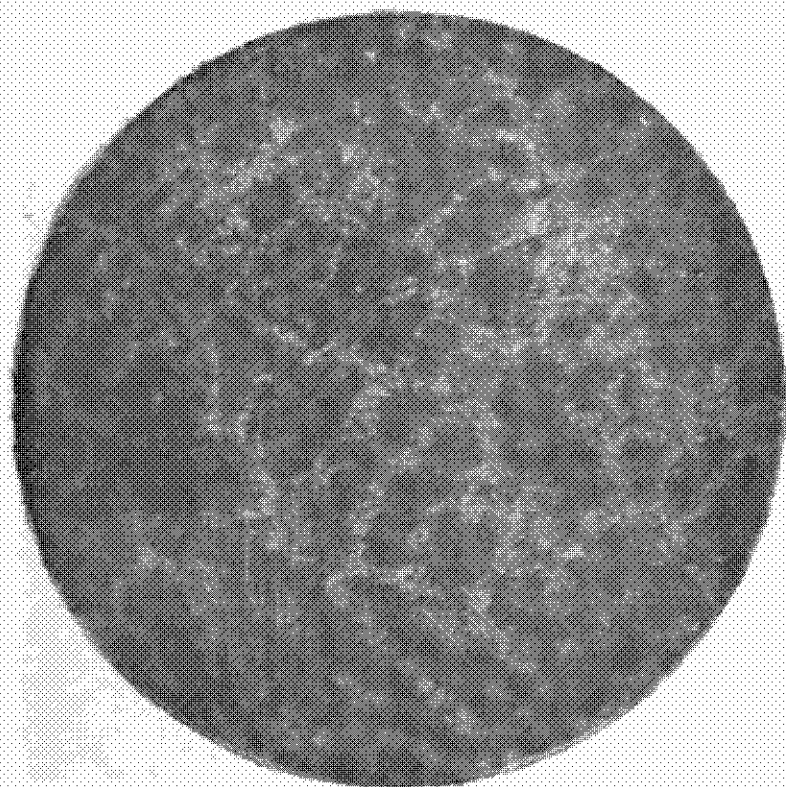
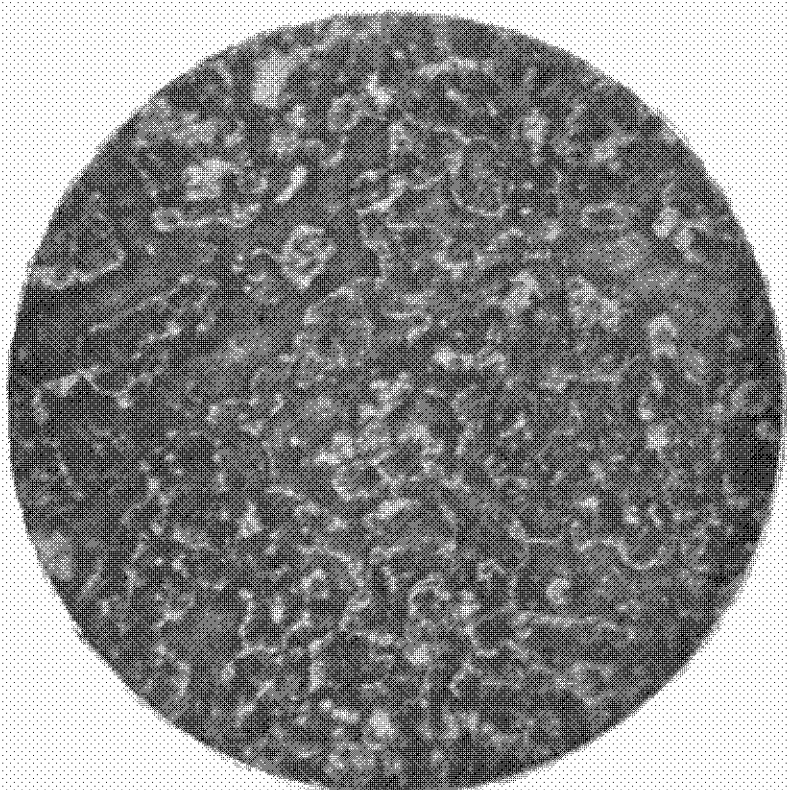
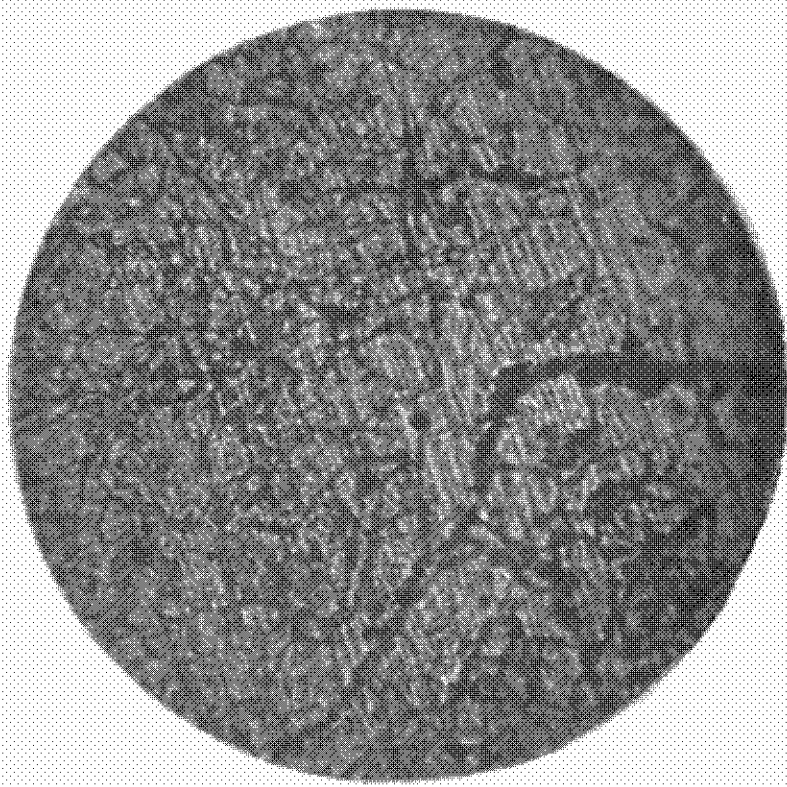
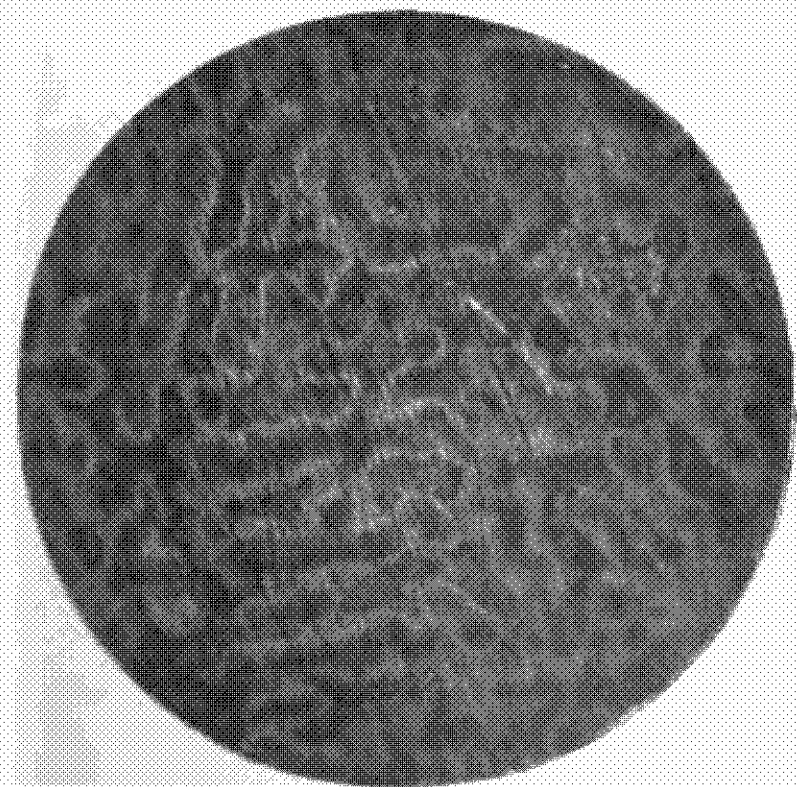
forme. La soluzione limpida filtrata tenuta per una notte a 0° non diede alcun deposito cristallino e solo dopo concentrazione e riposo, nel vuoto, per lungo tempo, diede un deposito cristallino, molto igroscopico, che è però il sale dell'*aminoacido racemico*. Analogamente avviene per la tirosina.

Concludendo possiamo pertanto dire che neanche con questi acidi solfonici che pure sono molto attivi, si riesce ad ottenere lo sdoppiamento degli aminoacidi racemici nei loro antipodi ottici.

Vedremo in una prossima Nota, come con essi si possa riuscire nello scopo seguendo altra via.

Cagliari — Istituto Farmaceutico della R. Università — Luglio 1913.

Responsabile **Emanuele Paternò**

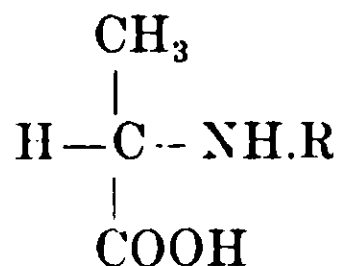
Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Nr. 22 Fig. 1 × 160

Nr. 17 Fig. 2 × 160

Nr. 45 Fig. 3 × 160

Nr. 45 Fig. 4 × 160

Scissione dell'α-alanina negli antipodi ottici per mezzo di acidi attivi.

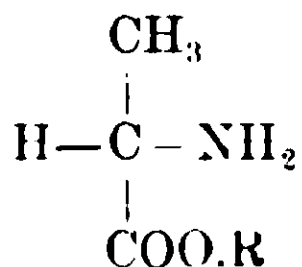
Nota II di A. COLOMBANO, G. SANNA e I. DELITALA

Abbiamo descritto in una Nota precedente [1] come neppure con gli acidi d. canfosolfonico e d. bromocanfosolfonico, che con così buon risultato sono largamente adoperati per la scissione di un gran numero di composti racemici, si riesce a scindere gli aminoacidi più semplici, quali l'α-alanina, la leucina ecc.

Continuando nello studio di tali ricerche, abbiamo voluto accertarci se lo sdoppiamento di tali composti, di così debole funzione chimica, non potesse ottenersi per mezzo di acidi attivi, ricorrendo ad un artifizio analogo a quello usato dal Fischer per riuscire nello scopo.

Poichè, come è noto, il Fischer potè ottenere lo sdoppiamento di questi composti racemici togliendo ad essi il loro doppio carattere chimico, acido e basico, con lo spegnere la funzione basica, trasformandoli in benzoil, acetil e formilderivati:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-NH.R \\ | \\ COOH \end{array}$$

così, seguendo una via analoga, noi abbiamo cercato di scindere questi racemi rinforzando invece la loro funzione basica, con l'eterificare cioè il radicale acido:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-NH_2 \\ | \\ COO.R \end{array}$$

In queste condizioni, come nel primo caso salificando i composti ottenuti con basi attive — brucina, stricnina, cinconina ecc. —, si riesce a scindere il racemo nei suoi antipodi ottici, cosi nel caso nostro, salificando gli eteri ottenuti con acidi attivi — quali il canfo- e il bromocaufosolfonico — si doveva poter raggiungere lo stesso scopo. Così operando, noi infatti siamo riusciti, specialmente col se-

(1) Gazz. chim. ital. pag. prec., e Rend. Accad. Lincei Vol. XXII, serie 5, 2° sem., fasc. 5, pag. 234.

condo acido, ad ottenere finora la scissione dell'α.alanina in un modo più semplice e certamente più rapido.

Lo sdoppiamento degli aminoacidi racemici per questa via era stato già tentato dal Fischer facendo agire l'acido d. tartarico sull'etere etilico della leucina (1).

In questo modo egli ottenne un tartrato neutro fusibile a 145°, ma che non potè essere scisso nei sali del l- e d- leucinester.

Più tardi lo stesso E. Fischer e Hagenbach (2) ripeterono lo stesso tentativo sull'etere etilico dell'acido α-amino-n-caproico. L'aminoacido ottenuto dall'etere era otticamente attivo, ma la rotazione ottenuta era di + 14°,9 mentre per l'aminoacido puro è di + 26°,5.

Gli autori indicavano fin questo metodo come utilizzabile per la scissione degli aminoacidi racemici, ma rilevavano nello stesso tempo un grave ostacolo nella facile saponificazione dell'ester che impedisce la cristallizzazione del tartrato.

Col metodo che oggi viene descritto si ha invece che il sale dell'ester di alanina cristallizza bene, facilmente, ed è molto stabile.

L'eterificazione dell'α. alanina fu da noi compiuta con lo stesso processo usato dal Fischer (3) e che gli permise la preparazione di una lunga serie di questi derivati e la separazione dei diversi amino-acidi dai miscugli in cui essi si trovano in tanti composti naturali.

Si scioglieva l'alanina in alcool etilico assoluto e si saturava la soluzione con una corrente di acido cloridrico secco; il cloridrato ottenuto si concentrava nel vuoto, ad una temperatura di non più 35°, fino a consistenza sciropposa, quindi si riprendeva con acqua ed etere, si raffreddava fortemente e poscia si decomponeva con la quantità calcolata di soda caustica al 33 %. Al miscuglio si aggiungeva in seguito, e progressivamente, del carbonato potassico anidro, in modo da formare una densa poltiglia che si estraeva per tre o quattro volte con nuovo etere. La soluzione filtrata si lasciava per 10 minuti in presenza di carbonato potassico secco e poi per più ore si sbatteva con un po' di ossido di calcio o di bario, si evaporava l'etere ed il residuo veniva distillato nel vuoto.

(1) B. *34*, 433 (1901).
(2) B. *34*, 3764 (1901).
(3) Berichte *34*, 433 (1901).

Gli ester degli aminoacidi [1] che così si ottengono — come è noto — sono sostanze che si lasciano facilmente caratterizzare dal loro punto di ebollizione, dalla loro solubilità, e dal punto di fusione dei loro picrati: in essi il gruppo aminico è capace di reagire come nelle amine ordinarie e perciò, a differenza degli acidi liberi, essi sono solubili in alcool, etere, benzolo ecc.

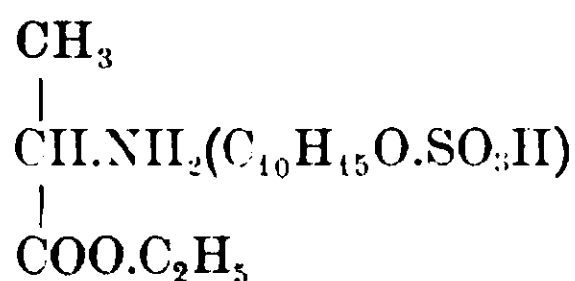
Ottenuto l'etere di alanina i tentativi fatti per avere la separazione dei due antipodi furono diversi. Facendo la soluzione dell'ester in alcool etilico ed aggiungendo ad essa la quantità calcolata di acido d. canfosolfonico non si ottiene la scissione, ma cristallizza una sostanza che fonde tra 95°-100°, solubile in acqua, in alcool, meno solubile in etere.

All'analisi:

Sostanza gr. 0,2020; CO_2 gr. 0,3720; H_2O gr. 0,1485.
« » 0,2194; » » 0,4055; » » 0,1565
» » 0,1830; N cc. 6; T 19; H 760 mm.

	Trovato %		Calcolato % per $C_{15}H_{27}O_6NS + 1/2\, H_2O$	
C	50,34	50,41	—	50,02
H	8,16	7,92	—	7,71
N	—	3,76	—	3,89

La sostanza cristallizzata è, *il d-canfosolfonato dell'ester etilico dell'α. alanina*

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.NH_2(C_{10}H_{15}O.SO_3H) \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{array}$$

Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 8,174 di questa sostanza, osservata in un tubo lungo 200 mm. manifesta una rotazione di + 1°,84 da cui

$$[\alpha]_D = +\ 11°,49$$

È tuttavia il sale dell'acido racemico; difatti l'aminoacido ottenuto, decomponendo l'etere, nel modo che descriveremo in seguito, è sempre inattivo.

[1] Abbiamo avuto occasione di prepararne diversi che presto descriveremo.

Quando per solvente si adopera l'acqua si ottengono dei prodotti cristallini che si possono separare per il loro diverso grado di solubilità e che si differenziano per il loro punto di fusione. In questo modo noi siamo riusciti a separare diverse frazioni di un sale che all'analisi ha dato:

Sostanza gr. 0,1841: CO_2 gr. 0,3262; H_2O gr. 0,1224

	Trovato $^0/_0$	Calcolato per $C_{15}H_{27}O_6NS + 1H_2O$
C	48,92	49.04
H	7,98	7,89

A differenza del sale ottenuto nella precedente preparazione, questo prodotto cristallizza con 1 molec. di H_2O; il punto di fusione è più elevato di quello del sale racemico e per le diverse frazioni va da un minimo di 135° a un massimo di 185°, e anche il potere rotatorio sempre positivo varia da:

$[\alpha]_D^{20} = + 29^0,50$ (conc. 6,48 $^0/_0$) a $\alpha_D^{20} = + 42^0,83$ (conc. 6,91 $^0/_0$)

Ad un aumento del punto di fusione corrisponde un aumento del potere rotatorio, ciò che ci fa supporre che tutte queste frazioni siano impure del racemo, la cui solubilità non si differenzia molto da quella del sale dell'antipodo.

La frazione fondente a 185°, che ha un potere rotatorio specifico $[\alpha]_D^{20^0} = 42^0,83$, fu quella che all'analisi dette i risultati sopra riportati e che, come si vede, sono abbastanza corrispondenti. Per il punto di fusione molto netto e per il potere rotatorio abbastanza elevato noi abbiamo ritenuto si trattasse del d- canfosolfonato del d- alaninester: non ci è stato possibile però ottenere l'ester libero perchè la quantità di sale ottenuta troppo esigua, non ci ha permesso di farne la decomposizione.

Ad ogni modo questo risultato ci ha dimostrato la possibilità di ottenere la scissione per mezzo dell'acido canfosolfonico; si tratterà probabilmente di variare la natura del solvente.

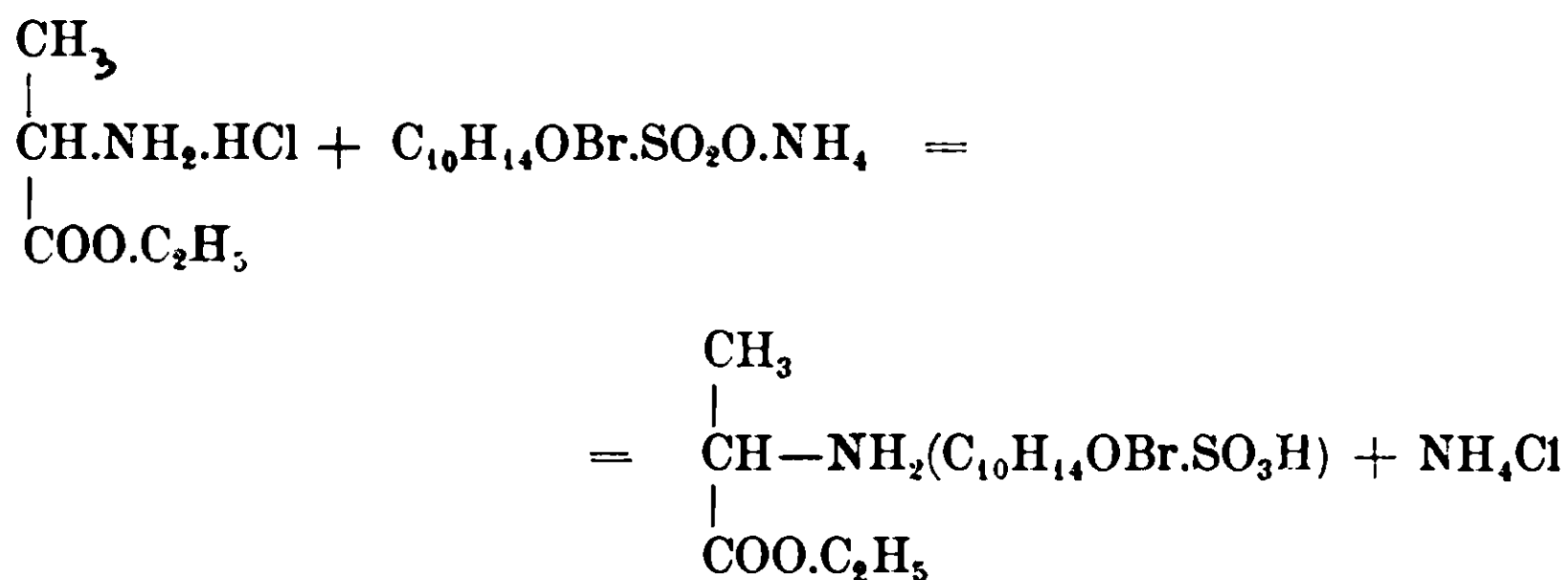
Migliori risultati abbiamo avuto sostituendo, nello sdoppiamento dell'ester, all' acido d. canfosolfonico, l' acido d. bromocanfosolfonico. Se si versa intatti una soluzione acquosa deil'alaninester in una soluzione concentrata di acido bromocanfosolfonico si ha subito, a temperatura ordinaria, la formazione di una massa bianca costituita da grossi cristalli di aspetto tabulare bene sviluppati. Dopo 24 ore

la cristallizzazione è completa ed i cristalli raccolti e lavati fondono bene a 145°.

Seccati fino a peso costante alla stufa perdono una molecola d'acqua di cristallizzazione ed il prodotto anidro che si ottiene fonde a 192°. Cristallizzato dall'etere acetico si ha in bei cristalli prismatici, allungati, anidri, che fondono a 192° ed hanno potere rotatorio destrogiro.

La preparazione di questo sale venne in seguito vantaggiosamente modificata facendo agire, anzichè l'acido libero, il bromocanfosolfonato ammonico sul cloridrato dell'ester:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.NH_2.HCl + C_{10}H_{14}OBr.SO_2O.NH_4 = \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-NH_2(C_{10}H_{14}OBr.SO_3H) + NH_4Cl \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{array}$$

In questo modo si può far uso di un sale che cristallizza e si purifica facilmente e si evita la decomposizione dell'ester che è un'operazione lunga e molto delicata e dà dei rendimenti assai scarsi.

Si sciolgono gr. 32 di d-bromocanfosolfonato ammonico in 100 cc. d'acqua e la soluzione limpida ottenuta si versa nella soluzione di gr. 15 di cloridrato dell'ester di alanina.

Il miscuglio, filtrato se occorre, dopo poco tempo comincia a separare dei cristalli lucenti che aumentano a poco a poco fino a formare una massa di gr. 17 di sostanza che corrisponde alla metà circa del peso dei componenti.

I caratteri fisici di questo composto corrispondono esattamente a quelli descritti per il prodotto ottenuto col primo metodo.

All'analisi, il prodotto asciugato a temperatura ordinaria:

Sostanza gr. 0,1788; CO_2 gr. 0,2682; H_2O gr. 0,1068.

Calc. per $C_{15}H_{26}O_6BrNS + 1H_2O$ %: C 40,36; H 6,27.

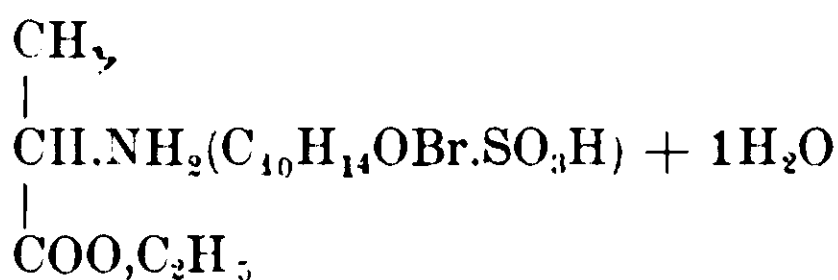
Trovato %: C 40,90; H 6,63.

Sostanza (seccata a 100°) gr. 0,1365; N cc. 3,9 [1]; T 24°; H 764 mm.

Calcolato per $C_{15}H_{26}O_6BrNS$ %: N 3,27.

Trovato %: N 3,95.

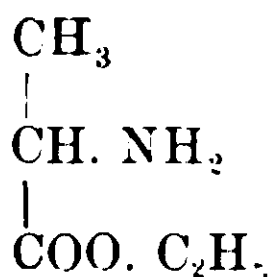
Il composto è perciò il d.*bromocanfosolfonato dell'ester etilico di α.alanina :*

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.NH_2(C_{10}H_{14}OBr.SO_3H) + 1H_2O \\ | \\ COO,C_2H_5 \end{array}$$

Gr. 0,5480 di sostanza riscaldati alla stufa a 105°, per parecchie ore fino a costanza di peso, diedero una diminuzione di gr. 0,0227 corrispondente al 4,14 % e ad una molecola di H_2O di cristallizzazione. Il punto di fusione di questo sale reso anidro, come s'è detto, è 192°.

Una soluzione alcoolica al 3,488 % del sale idrato, osservata in tubo lungo 100 mm., dà una rotazione di + 2°,356, da cui

$$[\alpha]_D^{26^0} = + 67^0,54$$

Per ottenere l'ester dell'aminoacido libero si tratta il sale così preparato con la quantità calcolata di potassa caustica al 33 % avendo cura di raffreddare bene il miscuglio, quindi si aggiunge del carbonato potassico polverizzato, progressivamente, fino ad avere una densa poltiglia e si estrae la massa più volte con etere. La soluzione eterea si secca su ossido di calcio e si distilla : il residuo che così si ottiene è costituito dall'ester d'alanina destrogiro:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.\ NH_2 \\ | \\ COO.\ C_2H_5 \end{array}$$

Una soluzione alcoolica, infatti, di questo residuo al 26,384 %, osservata in tubo lungo 100 mm. dà una soluzione di + 3°,038 da cui :

$$[\alpha]_D^{28^0} = +11^0,26$$

Dall'ester così ottenuto, facendolo bollire per 5 ore a ricadere con acqua, quindi evaporando a pellicola, si ottiene facilmente, in minuti cristallini aghiformi, l'alanina libera.

[1] Per la poca importanza che nel caso ha la determinazione dell'azoto non si è creduto necessario preparare nuova quantità di sostanza per ripetere questa analisi.

Per esaminarne il potere rotatorio si trasformò l'alanina così ottenuta in cloridrato. Si sciolse cioè la sostanza ottenuta in pochi c.c. di acido cloridrico diluito (1 : 2 p. d'acqua) e la soluzione filtrata si fece evaporare a bagno maria a secco. Il residuo dell'evaporazione si sciolse in alcool assoluto e si precipitò con etere assoluto filtrando subito alla pompa.

Si ebbe così una bella sostanza d'aspetto madreperlaceo, che, per una concentrazione del 7.304 %, osservata in tubo lungo 100 mm., diede una rotazione di — 0°.800, da cui:

$$[\alpha]_D^{28^0} = -10^0.20$$

Questo risultato è molto vicino a quello dato dal Fischer [1] che trovò:

$$[\alpha]_D^{20^0} = -10^0,30$$

Si osserva cioè in questo caso un fatto analogo notato altre volte, p. es. per la l. leucina [2], che, mentre l'ester è destrogiro, l'aminoacido libero è invece sinistrogiro.

Usando nella preparazione del sale dell'ester d'alanina la quantità calcolata di acido d. bromo canfosolfonato ammonico, dopo separato il sale che costituisce il bromocanfosolfonato del l. alaninester, dalla soluzione tenuta nel vuoto su H_2SO_4 si separa frazionatamente dapprima del bromocanfosolfonato ammonico puro, in seguito lo stesso sale mescolato probabilmente coll'altro antipodo, giacchè il potere rotatorio va aumentando nelle diverse frazioni (da + 85°,80 a +105°,93).

Infatti, se si decompone il miscuglio, si ottiene un alaninester sinistrogiro, la cui rotazione è ancora molto bassa. Per una concentrazione del 9,61 % si ha

$$[\alpha]_D^{20^0} = -2^0,10$$

Se pertanto dalle acque madri, usando questo metodo dello sdoppiamento degli aminoacidi per mezzo di acidi attivi, si può ottenere anche l'altro antipodo, tuttavia ciò si ottiene con difficoltà e poco rendimento, ugualmente a quanto avviene col processo delle basi

(1) B. *39*, 453 (1906).
(2) B. *34*, 433 (1901).

attive finoggi adoperato (1). Noi crediamo che con maggior vantaggio si potrà ricorrere in questo caso al corrispondente antipodo dell'acido bromocanfosolfonico da noi adoperato il levo, analogamente a quanto hanno già fatto altri (2).

Queste ricerche verranno da noi continuate in questo senso e con altri omologhi superiori di aminoacidi, anche perchè speriamo che ciò ci darà modo di portare qualche contributo allo studio della scissione degli esteretilici degli aminoacidi non ancora fatto.

Cagliari — **Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università.**

Azione della piridina sopra alcuni composti organici solforati.
Nota I. di M. RAFFO e G. ROSSI.

La piridina è un ottimo solvente per molti composti organici ed inorganici, però non è da ammettersi che essa agisca in tutti i casi semplicemente come solvente. Scaldando infatti del solfo con piridina, esso si scioglie completamente con sviluppo di acido solfidrico; le soluzioni, per prolungata ebollizione, assumono colorazioni differenti che passano dal rosso intenso al color bruno-nerastro, abbandonando poi per raffreddamento una massa nera peciosa, di cui non abbiamo potuto finora conoscere la natura. Le soluzioni piridiniche di composti organici solforati, scaldate all'ebollizione, dànno origine ugualmente ad acido solfidrico, e i composti di partenza vengono trasformati in prodotti diversi per natura e costituzione.

Mentre per il solfo è lecito supporre che la produzione di acido solfidrico sia dovuta ad atomi di idrogeno provenienti dalla piridina, per i composti solforati da noi presi in esame, pensiamo che la piridina agisca come semplice catalizzatore e viene quindi eliminato acido solfidrico, a spese del solfo e dell' idrogeno contenuto nello stesso prodotto organico solforato.

Per quanto ci consta, fino ad oggi non furono fatte alcune ricerche di questo genere; soltanto esiste un brevetto per la prepara-

(1) Vedi: Fischer, B. *32*, 2451 (1899).
(2) » Pope e allievi.

zione della Crisazina (diossiantrachinone) [1] trattando il 1.8 dinitro-antrachinone con piridina.

La preparazione vien fatta scaldando a ricadere il dinitroantrachinone e la piridina, fino a che non si sviluppino più vapori nitrosi. L'operazione non dura più di 10 ore. Questa reazione è però ben diversa da quella che avviene nei composti da noi presi in esame, poichè mentre nel caso della Crisazina, si tratta di una sostituzione dei gruppi NO_2 con gli ossidrili, nel caso nostro avviene una desolforazione del composto tioorganico, a spese dello solfo e dell' idrogeno contenuti nella sua molecola.

I prodotti che hanno servito alle nostre ricerche furono: la tioacetamide, la tiobenzamide, la difeniltiourea e l' ortoditoliltiourea.

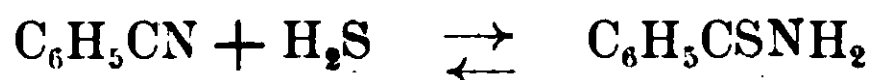
Questi prodotti, trattati con piridina per lunga ebollizione, hanno originato rispettivamente, l' acetonitrile, il benzonitrile, l' ortotrifenilguanidina e l' ortotritolilguanidina.

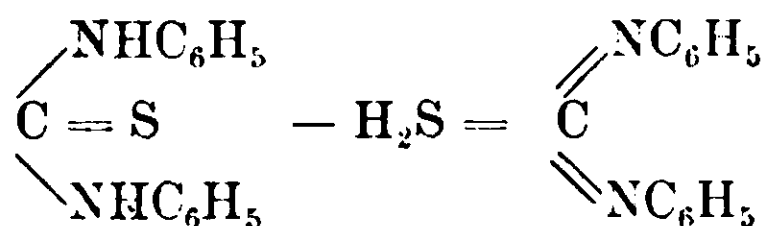
Tioacetamide. — Questa sostanza, perdendo idrogeno solforato, si trasforma nel nitrile corrispondente. D'altra parte è noto che essa si può ottenere per azione dell' idrogeno solforato sopra l' acetonitrile:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CN \end{matrix} + H_2S \rightleftarrows \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CSNH_2 \end{matrix}$$

La piridina in questo caso favorisce la reazione da destra verso sinistra.

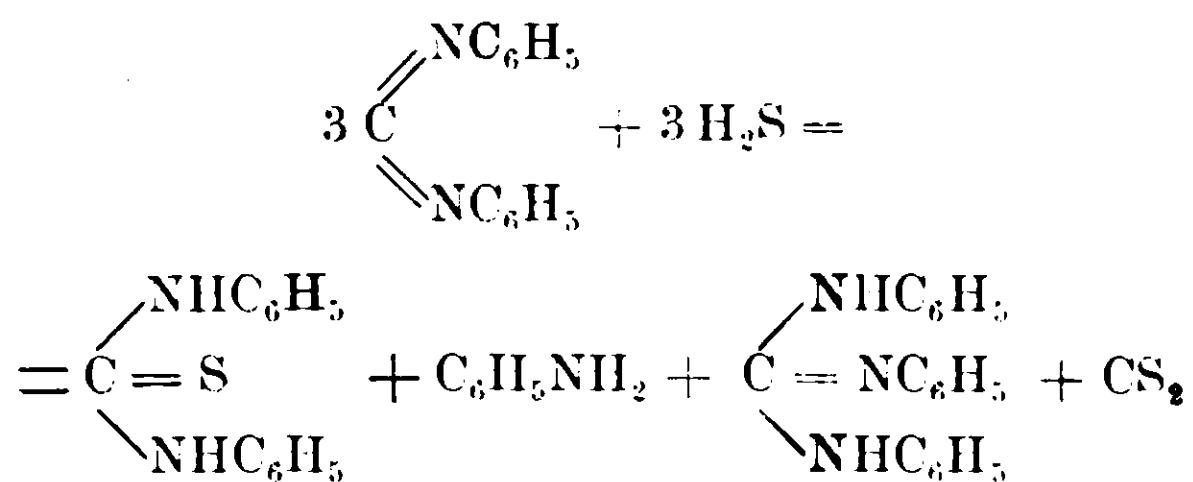
Tiobenzamide. — La reazione procede in modo analogo:

$$C_6H_5CN + H_2S \rightleftarrows C_6H_5CSNH_2$$

Difeniltiourea. — Nel caso presente avviene egualmente una desolforazione con svolgimento di idrogeno solforato, a spese degli elementi della difeniltiourea, e nella prima fase della reazione si forma la carbodifenilimide:

$$C{=}S\begin{matrix} \diagup NHC_6H_5 \\ \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{matrix} - H_2S = C\begin{matrix} /\!/ NC_6H_5 \\ \\ \backslash\!\backslash NC_6H_5 \end{matrix}$$

E' noto che trattando la carbodifenilimide a 170° con idrogeno solforato, si ottiene della difeniltiourea, dell'o-trifenilguanidina, dell'anilina e dei solfuro di carbonio:

[1] Centralblatt. (2) 1903 pag. 1099: D. R. P. 145.238. Farbenfabrik Bayer e Co., Elberfeld.

$$3\,C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NC_6H_5\\ \diagdown\!\!\diagdown NC_6H_5\end{matrix} + 3\,H_2S =$$

$$= C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ =S\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2 + C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ =NC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix} + CS_2$$

La difeniltiourea poi, in presenza di piridina, genera ancora carbodifenilimide, e la reazione prosegue in questo modo fino a scomparsa completa della difeniltiourea.

A reazione finita avremo quindi dell' ortotrifenilguanidina, dell' anilina e del solfuro di carbonio.

Abbiamo detto che le reazioni suaccennate fra carbodifenilimide e idrogeno solforato avvengono a 170°; nel caso nostro invece le reazioni avvengono a temperatura poco superiore ai 116° (punto d'ebollizione della piridina), per cui se ne deduce che le reazioni vengono facilitate dalla presenza di questa base.

o-Ditoliltiourea. — Analogamente a quanto dicemmo per la difeniltiourea, si forma fra o-ditotiltiourea e piridina, la carboditolilimide per eliminazione di acido solfidrico, e si ottengono come prodotti finali o-tritoliguanidina, o-toluidina e solfuro di carbonio.

PARTE SPERIMENTALE.

Tioacetamide. — Gr. 50 di tioacetamide vennero sciolti a caldo nella minore quantità possibile di piridina e si fece bollire la soluzione a ricadere, fino a che non si svolgeva più idrogeno solforato. Questa operazione richiese parecchi giorni.

Si distillò poscia frazionatamente il liquido raccogliendo ciò che passava sotto gli 80°; distillò un liquido scolorito che venne ripetutamente frazionato, raccogliendo ciò che passava a 73°. Questa porzione aveva l'odore caratteristico dell'acetonitrile, e, per saponificazione con acido solforico diluito, originò acido acetico. Si trattava dunque di acetonitrile.

Il liquido che distillava a temperatura superiore agli 80°, risultò essere piridina. Nella reazione si tratta quindi di una semplice eliminazione di acido solfidrico, a spese dell' idrogeno e solfo contenuti nella molecola della tioacetamide.

Tiobenzamide. — In modo analogo si operò con questa amide aromatica; lo sviluppo di idrogeno solforato è rapido e la desolforazione giunge in poco tempo al suo termine. Si distillò il liquido frazionatamente per più volte, onde eliminare tutta la piridina, e si raccolse infine ciò che passava a 190°; questa porzione ha odore caratteristico di mandorle amare ed è di color giallo-chiaro. Il suo punto d'ebollizione e l'odore dimostravano trattarsi di benzonitrile; per maggior sicurezza saponificammo il liquido con potassa caustica ed ottenemmo dell'acido benzoico.

Difeniltiourea. — Si sciolsero a caldo gr. 50 di difeniltiourea nella minore quantità possibile di piridina e si scaldò all'ebollizione a ricadere come nel caso precedente.

La reazione è assai più lenta, tanto che, per raggiungere la fine dell'operazione, abbiamo dovuto protrarre l'ebollizione per quasi un mese. La soluzione, dapprima gialla, assume mano mano una tinta nera, e ad operazione finita abbiamo sottoposto la massa a distillazione frazionata per eliminare completamente la piridina.

La parte rimanente, distillata più volte, lasciò passare un liquido incoloro che distillava a 182°. Dalle sue proprietà e dal suo punto di ebollizione, questo liquido fu identificato essere anilina, e ciò conferma il fatto precedentemente accennato, e cioè che nella reazione si forma dapprima la carbodifenilimide, che, reagendo con l'acido solfidrico, genera insieme con gli altri prodotti anche anilina.

Il residuo della distillazione, costituito da una massa peciosa, nera, fu trattato con etere e il soluto etereo addizionato con acido solforico diluito. Il liquido solforico, separato da quello etereo, venne decolorato alla meglio con carbone animale; fu allontanato l'etere che era disciolto nel liquido, e questo venne poscia trattato con ammoniaca fino a reazione alcalina.

Si depose un precipitato cristallino di color giallo-sporco, che fu raccolto dopo 24 ore alla pompa, purificato con carbone animale dalla soluzione alcoolica, e cristallizzato dall'alcool. Si presenta sotto forma di prismi che fondono a 143°. Seccati sopra l'acido solforico diedero all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1524 di sostanza diedero gr. 0,4464 di CO_2.
» » » » » 0,0851 di H_2O.

Gr. 0,1420 di sostanza diedero cc. 17,4 di azoto, P 760, T 12°.

Per ortotrifenilguanidina:

Calcolato: C % 79,44 ; H % 5,92 ; N % 14,63.
Trovato: C % 79,87 ; H % 6.20 ; N % 14,62.

O-ditoliltiourea. — Si procedette nel trattamento di questa sostanza come per la difeniltiourea. Dopo lunga ebollizione con piridina e completa desolforazione, si ottiene una massa nera che, distillata per allontanare la piridina, lasciò passare una frazione che bolliva a 197°. Questo liquido era ortotoluidina.

Il residuo della distillazione fu trattato con etere, e il soluto etereo venne addizionato di acido solforico diluito. Separato il liquido acido dall' etere, fu decolorato con carbone animale, fu eliminato l' etere e infine fu trattato con ammoniaca. Si ottenne un olio che, lasciato a sè, andò mano mano trasformandosi in una massa cristallina; questa, raccolta alla pompa, lavata con poca acqua ammoniacale, venne purificata mediante ripetute cristallizzazioni dall' alcool.

Si ottennero dei prismi insolubili in acqua, solubili in alcool, che fondevano a 131°.

Seccati sopra l' acido solforico e sottoposti all' analisi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,1348 di sostanza diedero gr. 0,3952 di CO_2.
» » » » » » 0,0876 di H_2O.
Gr. 0,1058 » » » cc. 11,8 di azoto. P 761°, T 12°.

Per o-tritolilguanidina:

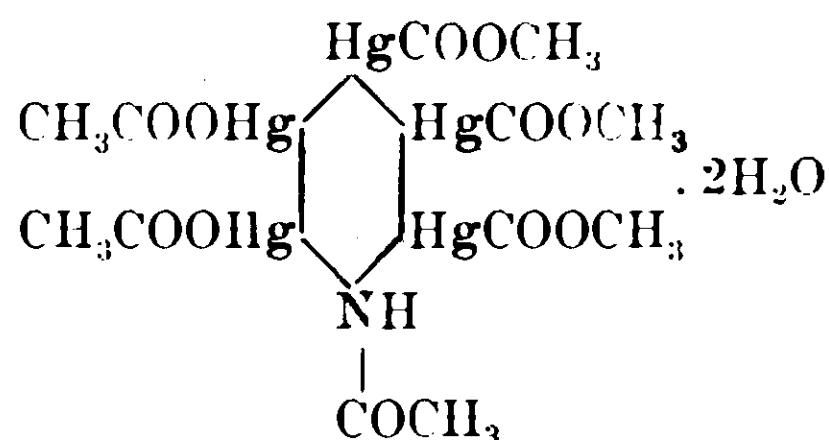
Calcolato: C % 80,24 ; H % 6.99 ; N % 12,76.
Trovato: C % 79,96 ; H % 7,22 ; N % 13,37.

Abbiamo in corso esperienze sopra altri composti solforati e di queste nostre ricerche, pubblicheremo prossimamente i risultati.

Bologna — Istituto Chimico farmaceutico della R. Università.

Composti mercurio-organici colloidali
Nota II. di M. RAFFO e G. ROSSI.

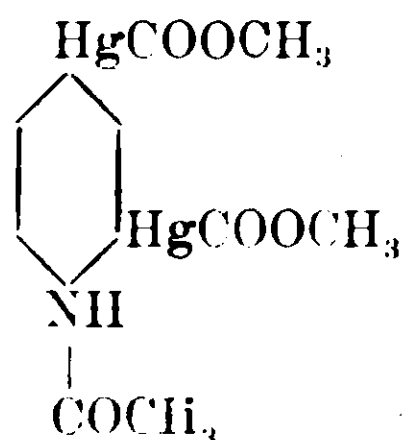
In una nota precedente [1] abbiamo descritto un composto che si ottiene fra acetato mercurico e acetanilide, composto che presenta proprietà colloidali. Si trattava dell'acetato di pentamercurioacetanilide di questa costituzione:

$$\begin{array}{c} HgCOOCH_3 \\ CH_3COOHg \quad \bigcirc \quad HgCOOCH_3 \\ CH_3COOHg \qquad \quad HgCOOCH_3 \\ NH \\ | \\ COCH_3 \end{array} \cdot 2H_2O$$

Descrivemmo sommariamente le proprietà colloidali di questa nuova sostanza, ma s'imponeva uno studio più completo per maggior conoscenza di questo colloide, che deve avere un certo interesse trattandosi del primo sale mercurio-organico ad alto peso molecolare che manifesti proprietà colloidali.

Si vedrà in seguito come si é proceduto per lo studio di questo colloide.

Diremo subito che abbiamo pensato alla possibilità di ottenere il sale mercurio-organico tetramercuriato e nel caso l'avessimo avuto, vedere se era anch'esso colloidale e avesse proprietà simili al sale pentamercuriato.

L'acetato di 2-4 dimercurioacetanilide

$$\begin{array}{c} HgCOOCH_3 \\ \bigcirc \quad HgCOOCH_3 \\ NH \\ | \\ COCH_3 \end{array}$$

preparato dal prof. Pesci [2], non presenta affatto proprietà colloidali; abbiamo perciò tentato di preparare l'acetato di trimercurioacetanilide, per vedere se esso poteva di già presentare dei caratteri simili

[1] Gazz. Chim., XLII, parte II: Koll-Zeitschr., XI, p. 120 (1912).
[2] Chem. Zeit., 23, (1899).

a quelli descritti per il sale pentamercuriato, ma non ci è stato possibile di ottenerlo.

Più facile apparve la preparazione del sale tetramercuriato, il quale presenta dei caratteri del tutto simili all'acetato di pentamercurioacetanilide sopra citato.

PARTE SPERIMENTALE

Grammi 12,72 di acetato mercurico e gr. 1,35 di acetanilide, mescolati intimamente, vennero scaldati in un tubo immerso in bagno d' olio di vaselina, portando a 120° e mantenendo a questa temperatura per circa un'ora: poscia, innalzata la temperatura, si manteneva per mezz'ora a 150°, agitando.

Già a 70° la massa diviene pastosa e a 120° si trasforma in un liquido, che si fa tosto limpido, assumendo un color giallo rossiccio, di consistenza sciropposa: dopo circa 20 minuti di riscaldamento a questa temperatura, la massa non accusa più la reazione del mercurio ione; dopo 40 minuti comincia ad intorbidare e diventa consistente. Trascorsa un'ora di riscaldamento a 120°, viene inalzata man mano la temperatura, e a 135° la massa spumeggia fortemente perdendo poco a poco acido acetico; a 150° si fa sempre più consistente e dopo mezz'ora è una massa dura di aspetto vetroso e di debole color giallo rossiccio.

Dopo raffreddamento fu trattata con circa 15 cc. di acqua e si lasciò a sè per 24 ore, trascorso il qual tempo la massa era completamente disciolta e la soluzione era limpida, leggermente colorata in giallo, di reazione acida, vischiosa e per sbattimento spumeggiava.

Le soluzioni molto concentrate, dopo qualche settimana s'intorbidano e separano un prodotto cristallino; quando siano diluite rimangono inalterate. A differenza delle soluzioni di acetato di pentamercurioacetanilide, tali soluzioni non godono della proprietà di precipitare per aggiunta di acido acetico, mentre si comportano come quelle se vengono scaldate alla temperatura di 80°: esse cioè coagulano e il coagulo si ridiscioglie completamente a temperatura ordinaria.

La soluzione acquosa concentrata precipitata con alcool, fornì un prodotto bianco di aspetto cristallino. La soluzione deve essere concentrata perchè altrimenti non precipiterebbe completamente con alcool.

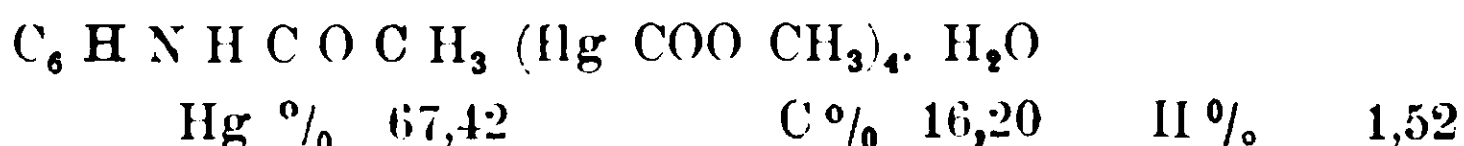
Raccolto il precipitato, lavato con alcool, e seccato sopra acido solforico, si trasforma in un'unica massa di aspetto vetroso simile alla gomma arabica. Polverizzata, è una polvere bianca, solubilissima in acqua, che si scompone sopra i 195°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

gr.	0,3148	diedero	gr.	0,2164	di	HgS	=	Hg °/o 67,47
»	0,3445	»	»	0,2690		»	=	» 67,30
»	0,1082	»	»	0.0210	»	H_2O	=	H °/o 1,72
»	0,1082	»	»	0,0655	»	CO_2	=	C °/o 16,46
»	0,1138	»	»	0,0218	»	H_2O	=	H °/o 2,12
»	0,1138	»	»	0.0704	»	CO_2	=	C °/o 16,87

Calcolato per

$C_6 H N H C O C H_3 (Hg COO CH_3)_4 . H_2O$

Hg °/o 67,42 C °/o 16,20 H °/o 1,52

Era quindi l'acetato di tetramercurioacetanilide previsto. Si trattava però ora, di stabilire le posizioni occupate dal mercurio.

Le posizioni più difficili ad essere sostituite nel nucleo aromatico sono le posizioni *meta*; le più facili le *para*: era dunque da supporsi che, in tal caso, il solo atomo di idrogeno ciclico non sostituito fosse uno degli atomi d'idrogeno in posizione meta; restava però a provare questa supposizione.

Trattando un composto contenente mercurio nell'anello benzolico col bromo e adoperando tre atomi di bromo per ogni atomo di mercurio, questo si stacca dal nucleo per formare bromuro di mercurio, e un atomo di bromo va a prendere il posto del mercurio nel nucleo. Epperò pensammo di trattare il prodotto con bromo in presenza di bromuro di potassio.

Gr. 3 di acetato di tetramercurioacetanilide si sciolsero nella minor quantità possibile di acqua; d'altra parte si sciolsero cc. 1,50 di bromo in un eccesso di bromuro di potassio e si lasciò cadere a poco a poco la soluzione bromo-bromurata nella soluzione di acetato di mercurioacetanilide, avendo cura di mescolare continuamente il liquido. Si formò al primo contatto dei due liquidi una sostanza peciosa, che, per aggiunta successiva di soluzione bromo-bromurata, si raccolse al fondo del recipiente sotto forma di magma che venne separato dal liquido rosso, contenente un piccolo eccesso di bromo. Questa sostanza venne trattata con alcool all'ebollizione fino a com-

pleta dissoluzione e decolorata con carbone animale. Si aggiunse allora dell'acqua fino a leggero intorbidamento del liquido, si scaldò fino a che il liquido era completamente limpido, si filtrò e si lasciò a sè. Si separarono per raffreddamento degli aghi bianchi, setacei, che vennero di nuovo cristallizzati dall'acool acquoso. Il prodotto così purificato fondeva a 228°-229°.

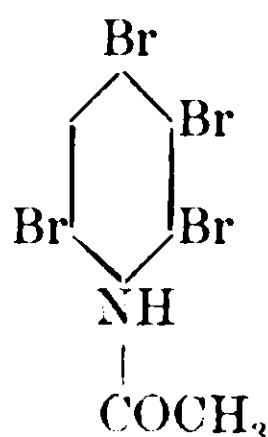
Si trattava dunque della tetrabromoacetanilide descritta da K. I. P. Orton [1] il cui punto di fusione è appunto 229°, e la cui costituzione è la seguente:

Br

Br

Br Br

NH

$COCH_3$

Se ne deduce che la costituzione dell'acetato di tetramercurioacetanilide è appunto quella preveduta: cioè il 2 - 3 - 4 - 6 acetato di tetramercurioacetanilide qui rappresentato:

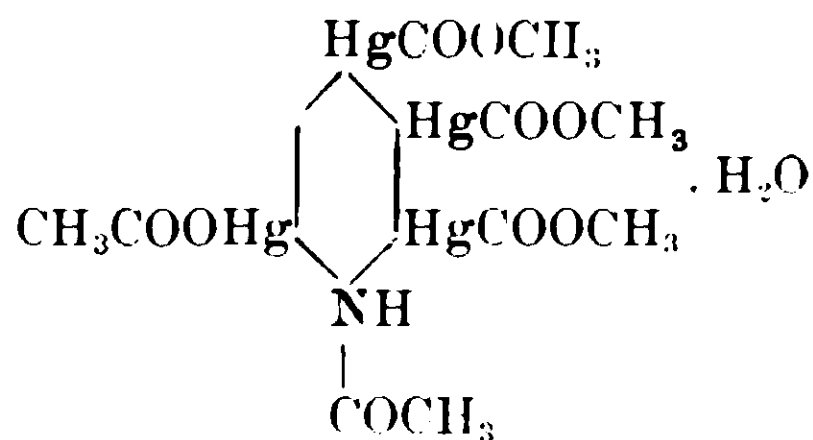
$HgCOOCH_3$

$HgCOOCH_3$

CH_3COOHg $HgCOOCH_3$ $. H_2O$

NH

$COCH_3$

*
* *

Le soluzioni acquose di acetato di pentamercurioacetanilide e di tetramercurioacetanilide, come provengono dalla preparazione e quindi acide per acido acetico, sottoposte prolungatamente alla dialisi finiscono per coagulare nel dializzatore. È dunque l'acido acetico la condizione necessaria per ottenere delle soluzioni colloidali stabili. Se avviene una modificazione nel sistema di dispersione nel senso che si sottraggono successivamente delle maggiori o minori quantità di acido acetico, si viene a turbare la condizione necessaria alla stabilità del colloide e le particelle colloidali man mano vanno coagulando.

(1) Proceedings Chem. Soc.; 18. 59-60.

Le osservazioni ultramicroscopiche fatte sul colloide prima della dialisi mostrano numerose piccole particelle; dopo prolungata dialisi il coagulo presentava struttura cristallina.

Questo fatto non sarebbe contrario a quanto afferma Von Weimarn ([1]) il quale sostiene, nella enunciazione della sua teoria sulla cristallinità, che le soluzioni colloidali siano formate da cristalli.

Egli, volendo ottenere un precipitato, adoperava diverse soluzioni di concentrazione determinata e poteva constatare che, per una certa concentrazione delle soluzioni, il precipitato ha una forte tendenza a formare dei cristalli, mentre, in concentrazioni più forti o più deboli delle soluzioni che reagiscono, i cristalli si formano man mano più difficilmente e diventano infine così piccoli da non potersi discernere al microscopio.

Ne deriva quindi che, per certe concentrazioni di soluzioni, la formazione dei cristalli è percettibile, d'altro lato, per le concentrazioni più deboli delle stesse sostanze che hanno formato dei cristalli in soluzioni più concentrate, si può constatare che le dimensioni dei cristalli diminuiscono quanto più aumenta la diluizione, in modo da giungere man mano fino alle soluzioni colloidali.

Nel nostro caso particolare, dializzando, si impoverisce il colloide di acido acetico che ne è il *solbildner,* si variano le condizioni del sistema in modo da permettere alle particelle colloidali di saldarsi assieme per dare origine al coagulo, il quale man mano, per uno speciale orientamento delle singole particelle, poteva formare i cristalli.

Daltra parte bisogna pensare che, dializzando, il colloide si purificava e si veniva a favorire la cristallizzazione, perchè è noto che alcuni composti non possono cristallizzare se sono presenti impurezze. Dumanski ([2]) ha dimostrato infatti che l'ossido di molibdeno può cristallizzare quando si trovi sciolto in un solvente puro, mentre in presenza di appropriati elettroliti esso coagula.

Per studiare questo passaggio di stato e cioè colloide, coagulo, *cristallo* e per avere una cognizione esatta sopra tutte queste diverse fasi di trasformazione del colloide, abbiamo messo a profitto il me-

([1]) **Zur Lehre von den Zuständen der Materie. Dresden, Steinkopff, 1908; Grundzüge der Dispersoidchemie. Dresden, Steinkopff 1911.**

([2]) **Zeit. f. Koll., VII, (1910) p. 21.**

todo suggerito da G. Malfitano basato sopra l'ultrafiltrazione dei colloidi.

In un pregevolissimo lavoro intitolato « Colloidi e cristalloidi » [1] egli insegna come, per mezzo dell'ultrafiltrazione, si possano separare in un colloide le particelle più piccole dalle più voluminose, che vengono trattenute dalla membrana dializzante, e per successive filtrazioni si possa giungere ad ottenere un liquido privo, o quasi affatto, di particelle capaci di coagulare; in altre parole il liquido non conterrebbe che delle molecole.

Ultrafiltrando il nostro colloide, avremmo dovuto avere dapprima un liquido, che Malfitano designa col nome di *liquido intramicellare*, contenente delle piccolissime particelle colloidali, e nell'interno della membrana sarebbe necessariamente aumentata la quantità di grosse particelle colloidali e la percentuale di colloide sarebbe pure andata crescendo.

Ciò si manifestò esattamente nelle esperienze di ultrafiltrazione fatte; però si constatarono certi fatti che sono di una importanza speciale per la conoscenza dei colloidi e del nostro colloide in particolare.

Abbiamo ultrafiltrato separatamente delle soluzioni colloidali di acetato di tetramercurioacetanilide e di pentamercurioacetanilide, facendo le osservazioni ultramicroscopiche prima e dopo la ultrafiltrazione.

Come risulta dalle tabelle I e II, le nostre soluzioni colloidali contenevano una determinata quantità di acido acetico e precisamente gr. 3,90 $^0/_0$ per l'acetato di tetramercurioacetanilide e gr. 2,65 $^0/_0$ per l'acetato di pentamercurioacetanilide. La quantità di sostanza colloidale veniva calcolata in mercurio, ed era uguale a gr. 9,35 $^0/_0$ per l'acetato di tetramercurioacetanilide, e gr. 5,25 $^0/_0$ per quello di pentamercurioacetanilide.

Le soluzioni che dovevano essere ultrafiltrate, erano quelle che provenivano direttamente dalla preparazione per fusione, come risulta dalla prima parte di questa memoria.

Il prodotto veniva sciolto in acqua e, dopo aver determinato l'acido acetico e il mercurio presenti nelle due soluzioni, si è proceduto alla ultrafiltrazione mediante le membrane fabbricate da Pou-

[1] Annales de Chimie et phisique, (1912) pag. 502 e seg.

lenc [1] rafforzate da spirali avvolgenti tutta qnanta la membrana, e che, a differenza delle altre membrane di grandi dimensioni usate da Malfitano nel lavoro sopra citato, hanno la proprietà di essere più rapide e di potere fornire in poco tempo liquidi di ultrafiltrazione atti ad essere esaminati, specie quando si debba operare su colloidi di debole stabilità.

Si è proceduto all'ultrafiltrazione partendo da cc. 17 di soluzione colloidale in cui, come già è stato detto, era determinato il mercurio e l'acido acetico. Tanto per l'acetato di tetramercurioacetanilide, come per quello di pentamercurioacetanilide, abbiamo operato nell'identica maniera, cioè ultrafiltrando successivamente delle quantità determinate, facendo in ogni liquido filtrato le opportune osservazioni ultramicroscopiche e determinandone il mercurio e l'acido acetico. Osservando i risultati contenuti nelle tabelle si può constatare quanto segue.

Acetato di tetramercurioacetanilide — Il colloide prima dell'ultrafiltrazione conteneva gr. 9,35 % di mercurio e gr. 3,90 % di acido acetico. L'esame ultramicroscopico dimostrava la presenza di poche particelle colloidali, e ciò era causato dalla tenuità delle micelle che costituiscono il colloide.

Ultrafiltrando dapprima esattamente cc. 4, il primo liquido intramicellare filtrato (Tav. I) accusava mercurio 3,28 %, acido acetico 2,34 %. In questo primo liquido filtrato, la percentuale di acido acetico era in prevalenza perchè esso diffonde assai più facilmente che non il colloide e le particelle di quest'ultimo non erano ancora visibili all'ultramicroscopio.

Procedendo nell'ultrafiltrazione del colloide rimasto nella membrana e filtrando altri 4 cc. (soluzione seconda Tav. I), la percentuale di colloide era aumentata di molto, innalzandosi fino a grammi 6,50 %; l'acido acetico era pure aumentato portandosi a gr. 3,26 % epperò potevano osservarsi all'esame ultramicroscopico minutissime particelle disseminanti tutto il campo di osservazione. Ciò è forse dovuto al fatto che l'acido acetico, in quelle condizioni, influisce sopra l'aggregamento delle micelle piccole, le quali, saldandosi, si fanno più grosse, cosicchè si possono percepire assai meglio che non nel

[1] Poulonc-frères, Boulevard Saint Germain, Paris.

liquido di prima ultrafiltrazione, dove l'acido acetico è in percentuale minore.

D'altra parte il colloide della membrana, dopo la seconda filtrazione, comincia a presentare dei frammenti cristallini. Ecco dunque dimostrato il fenomeno della dialisi più sopra accennato: man mano che il colloide perde acido acetico, il colloide gelatinizza. Con le membrane comuni di vescica di pesce, non si erano potute cogliere queste diverse fasi di trasformazione del colloide; per mezzo dell'ultrafiltro si è nella possibilità di poter dimostrare questo fatto. Poichè il liquido ultrafiltrante si può considerare ormai assai povero di acido acetico, condizione *sine qua non* alla stabilità del colloide, appaiono i cristalli per la prima volta.

Continuando ad ultrafiltrare si dimostra un altro fatto che fu già accennato, e cioè che una eccessiva quantità di acido acetico è dannosa al colloide come è dannosa una piccola quantità: vogliamo dire che quando questo cristalloide sia in eccesso, il colloide si comporta come in presenza di un elettrolita capace di coagulare e quindi cessa la sua stabilità; non si vedranno più nei liquidi ultrafiltrati particelle colloidali che in minime traccie; si avrà un principio di coagulazione e il *gel* a sua volta formerà cristalli in presenza di un eccesso di acido acetico. E tutto quanto è contenuto in questo concetto è dimostraio nelle esperienze successive di ultrafiltrazione. E così nelle esperienze 3ª e 4ª (Tav. I) si verifica perfettamente quanto abbiamo accennato precedentemente. Se noi operiamo in modo che rimanga nella membrana una determinata quantità di colloide, e aggiungiamo acido acetico avente lo stesso titolo di quello che accompagnava il colloide prima delle esperienze, si ha un ritorno, per così dire, alla soluzione primitiva, nel senso che ultrafiltraudo passerà ancora del colloide ma in quantità piccolissima, poichè nella membrana si sono già formati i cristalli; la soluzione ultrafiltrata conterrà bensì tutto l'acido acetico, ma il mercurio corrispondente al colloide è in piccola quantità, come risulta dall'esperienza. Infatti in un'altra ultrafiltrazione, partendo da cc. 15 di soluzione di acetato di tetramercurioacetanilide contenente gr. 9,35 $^0/_0$ di mercurio e gr. 3,90 $^0/_0$ di acido acetico, e filtrandone cc. 10, erano rimasti nella membrana cc. 5; si prelevarono da questi cc. 2 e si determinò il mercurio che era uguale a gr. 9,97 $^0/_0$ e l'acido acetico a gr. 3,79 $^0/_0$. Ai cc. 3 rimasti nella membrana furono aggiunti cc. 10 di acido

acetico al 3,90 %, percentuale contenuta nella soluzione primitiva, indi si ultrafiltrarono cc. 10 e su questi fu determinato ancora il mercurio e l'acido acetico, i quali erano rispettivamente 2,64 % e 3,96 %.

L'acido acetico dunque è un formatore del colloide in certe condizioni di diluizione, in soluzioni più concentrate favorisce la cristallizzazione.

Acetato di pentamercurioacetanilide. — Abbiamo poi proceduto all'ultrafiltrazione di una soluzione colloidale di acetato di pentamercurioacetanilide e per i risultati ottenuti, indicati nella Tav. II, si può ripetere lo stesso ragionamento fatto per l'acetato di tetramercurioacetanilide, poichè non vi è alcuna diversità di comportamento. Bisogna però osservare che il residuo dell'ultrafiltrazione non potè essere addizionato di acido acetico, pel fatto in antecedenza accennato, e cioè che esso influisce sul colloide in modo da dare subito i cristalli. In luogo di acido acetico, la soluzione colloidale rimasta nell'interno della membrana dopo le precedenti ultrafiltrazioni, fu addizionata di acqua. Anche in questo caso osserviamo completa soluzione dei cristalli che si erano formati durante l'ultrafiltrazione, per impoverimento dei solbidner acido acetico. Questa nuova soluzione, osservata all'ultramicroscopio, non presentava particelle colloidali, e nemmeno il liquido ultrafiltrato. Ciò certamente è dovuto al fatto che in queste nuove condizioni le particelle sono così finamente disperse da non essere più percettibili.

TABELLA I.

Acetato di tetramercurioacetanilide.

Soluzione ultrafiltrante				Soluzione ultrafiltrata			
Soluzione	Hg %	$C_2O_4H_2$ %	Osservazione ultra-microscopica	Numero d'ordine delle soluzioni	Hg %	$C_2H_4O_2$ %	Osservazione ultra-microscopica
Primitiva cc. 17	9,35	3,90	Poche minutissime particelle colloidali				
			Come sopra	1ª cc. 4	3,28	2,34	Non si distinguono particelle colloidali
			Piccole particelle Campo dissemin. di cristalli	2ª cc. 4	6,50	3,26	Minutiss. particelle disseminano tutto il campo
			Poche piccole particelle Presenza di molti cristalli	3ª cc. 4	7,10	3,45	Poche partic. minutissime Frammenti cristallini
			Particelle più grosse ben visibili Presenza di cristalli	4ª cc. 3	9,05	4,10	Piccole particelle più numerose e meglio visibili Presenza di cristalli

TABELLA II.

Acetato di pentamercurioacetanilide

Soluzione ultrafiltrante				Soluzione ultrafiltrata			
Soluzione	Hg %	$C_2H_4O_2$ %	Osservazione ultra-microscopica	Numero d'ordine delle soluzioni	Hg %	$C_2H_4O_2$ %	Osservazione ultra-microscopica
Primitiva cc. 17	5,25	2,65	Piccoliss. particelle colloidali disseminano il campo				
			Piccole partic. Presenza di cristalli	1ª cc. 5	1,50	1,39	Non si distinguono particelle colloidali Presenza di cristalli
			Come sopra	2ª cc. 5	4,68	2,48	Come sopra
			Particelle minutissime Più abbondanti i cristalli	3ª cc. 5	5,08	2,59	Piccoliss. particelle colloidali Presenza di cristalli.

Bologna — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Sui sali del s-pseudocumilazoβnaftol e dei suoi eteri metilico ed etilico.

Nota di G. CHARRIER e G. FERRERI.

In una nota precedente [1] abbiamo rilevato la poca stabilità che presentano i sali del fenilazoβnaftol, del quale fin dalla sua scoperta sono conosciute le proprietà basiche [2], benchè il cloridrato, che finora soltanto si è riusciti ad ottenere da questo corpo, non si sia potuto sottoporre all'analisi diretta per ragione della sua facile decomponibilità. Avendo preparato per i nostri lavori sugli eteri degli ossiazocomposti una numerosa serie di arilazoβnaftoli, abbiamo potuto constatare, per quanto riguarda i cloridrati di essi, che le proprietà di quello del fenilazoβnaftol si debbono estendere a tutti: questi sali, che si possono ottenere facilmente saturando con acido cloridrico secco una soluzione in etere anidro dell'ossiazocomposto, formano sostanze ben cristallizzate, dotate di lucentezza metallica dorata o verde, ma appena raccolti si decompongono immediatamente all'aria, tanto che non è possibile conservarli fuori dal liquido saturo di acido cloridrico da cui si sono separati anche per pochi minuti. Un'eccezione, che però merita di essere accennata e che è appunto oggetto del presente lavoro è, quella offerta dal s-pseudocumilazoβnaftol. Se infatti si tratta una soluzione eterea assoluta di s-pseudocumilazoβnaftol con una soluzione eterea di acido cloridrico, si forma tosto un precipitato cristallino di color verde metallico, che è costituito appunto dal cloridrato dell'ossiazocomposto. Questo è abbastanza stabile e può venir raccolto e analizzato.

Riconosciuta così la relativa stabilità e la poca solubilità nell'etere del cloridrato di questo o-ossiazocomposto, abbiamo tentato di preparare da esso altri sali: il nitrato e il solfato vennero ottenuti, anzichè in soluzione eterea, in soluzione cloroformica rispettivamente con soluzioni o sospensioni eteree di acido nitrico e solforico e si dimostrarono abbastanza stabili. Collo stesso metodo abbiamo tentato di ottenere i nitrati di altri ossiazocomposti, e possiamo fin d'ora render noto che i risultati furono ottimi, poichè non solo ottenemmo facilmente i nitrati del fenilazoβnaftol e del fenilazo-p-fenol

[1] Sul meccanismo di formazione e di scissione degli ossiazocomposti G. *43*, II, 148 (1913).

[2] B. *16*, 2860-61 (1883).

allo stato puro e in condizioni di stabilità sorprendenti, ma abbiamo potuto facilmente constatare che per azione del calore questi corpi danno luogo alla «*diazoscissione*» analogamente ai nitrati degli eteri.

Le ricerche su questo argomento, che andiamo proseguendo attivamente, saranno oggetto di una prossima nota.

Dall'etere metilico ed etilico del s-pseudocumilazoβnaftol, dei quali era facile prevedere il notevole potere basico, vennero agevolmente ottenuti i cloridrati, i bromidrati, i nitrati, i solfati e i cloroplatinati. Venne pure preparato il cloroplatinato del s-pseudocumilazoβnaftol.

Quale struttura dobbiamo noi attribuire a questi sali del s-pseudocumilazoβnaftol e dei suoi eteri? Da quando si prepararono i primi sali di ossiazocomposti ai giorni nostri, le opinioni sulla struttura di essi furono disparate e collegate naturalmente con quella delle sostanze madri da cui derivano, gli ossiazocomposti. Dall'ipotesi di Farmer ed Hantzsch (1) che si tratti di sali di ammonio a struttura chinonica, all'opinione di Tuck (2) basata su considerazioni spettrochimiche, che siano invece a struttura azoica, a quella di Fox ed Hewitt (3) che siano sali di ossonio con forma chinonica, a quella di Baker (4), che li considera come aventi il residuo acido legato al carbonio analogamente ai sali di rosanilina, tutte le strutture possibili vennero prese in considerazione.

Per i sali, in cui l'ossiazocomposto funziona da base biacida, è logicamente possibile soltanto la formola che li considera come sali di ossonio e di ammonio, capaci di esistere nelle due forme tautomere azoica e chinonica

$$C_6H_4\begin{cases} N{=}N(H)(R){-}Ar \\ O(H)(R)(H) \end{cases} \qquad e \qquad C_6H_4\begin{cases} N{-}NH(H)(R){-}Ar \\ O(H)(R) \end{cases}$$

in cui R è un residuo acido o un atomo di alogeno.

A questo tipo appartengono i sali degli eteri degli arilazoβnaf-

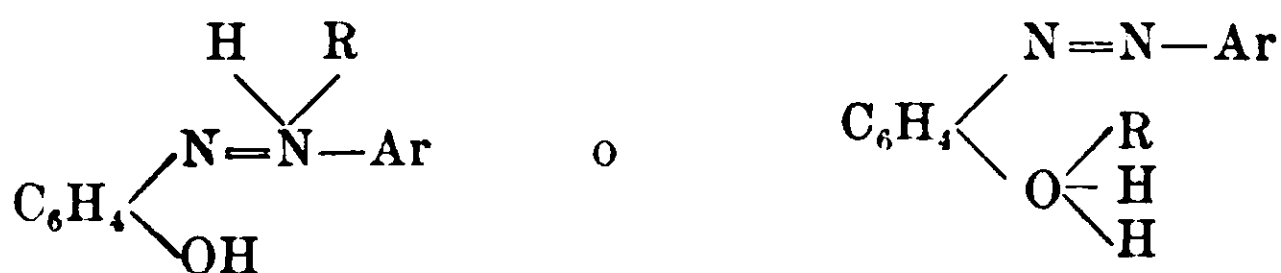
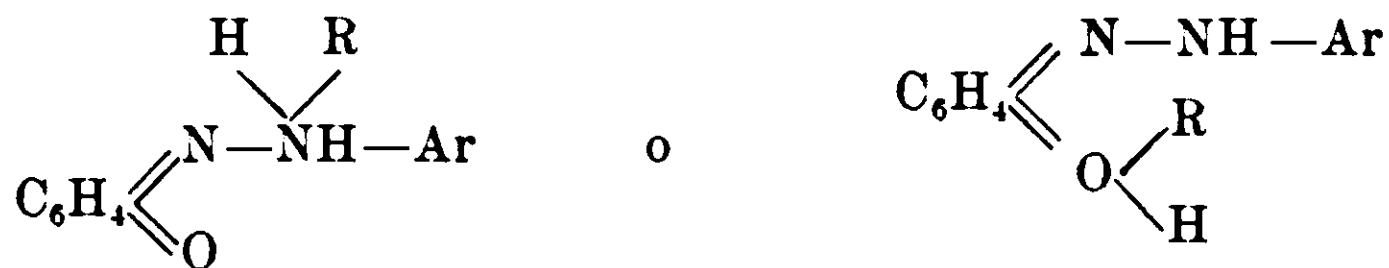
(1) B. *32*, 3091 (1899).
(2) Journ. of Chem. Soc. *91*, 449 (1907).
(3) Journ. of Chem. Soc. *93*, 333 (1908).
(4) Journ. of Chem. Soc. *91*, 1490 (1907).

toli da noi recentemente descritti [1] e le cui scissioni caratteristiche confermano appunto la struttura sopra proposta, e probabilmente anche i sali che Korczynski [2] chiama anormali, per esempio il cloridrato del fenilazo-p-fenol, che contiene due molecole di idracido. Anche i nitrati degli ossiazocomposti, per esempio quello che qui descriviamo del s-pseudocumilazoβnaftol, debbono possedere la struttura sopra riportata. Per quanto riguarda invece i sali contenenti una sola molecola di acido, come per esempio il cloridrato e il solfato del s-pseudocumilazoβnaftol qui descritti, è difficile decidere tra la formola di sale di ammonio e quella di sale di ossonio. Fox ed Hewitt [3], partendo dall'esame dello spettro di assorbimento delle soluzioni di questi sali, li considerarono come sali di ossonio, e Hantzsch [4] ultimamente, per quanto incline ad attribuire ad essi la struttura di sali di ammonio, finisce di considerarli come sali di ossonio, soltanto perchè non è possibile colla struttura chinonica di sali di ammonio formulare i sali degli eteri degli ossiazocomposti, a meno di ammettere una migrazione dell'alchile dall' atomo di ossigeno all'atomo di azoto, migrazione che dai dati sperimentali pare debba venir esclusa.

A nostro avviso manca ancora un materiale sperimentale, colla scorta del quale si possa con sicurezza scegliere tra gli schemi

```
        H   R                                 N=N—Ar
         \ /                              C6H4<
       ,N=N—Ar            o                    \  /R
 C6H4<                                          O— H
       \OH                                        \H
```

rispettivamente

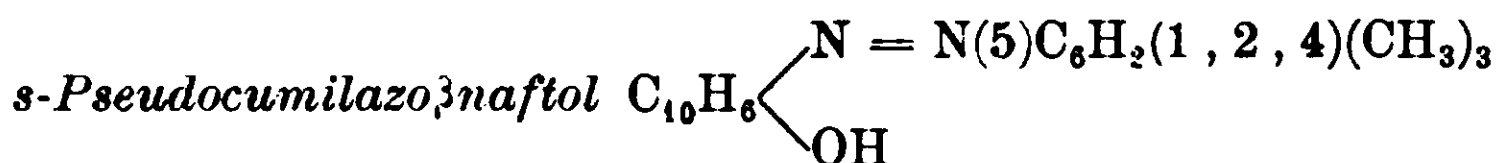
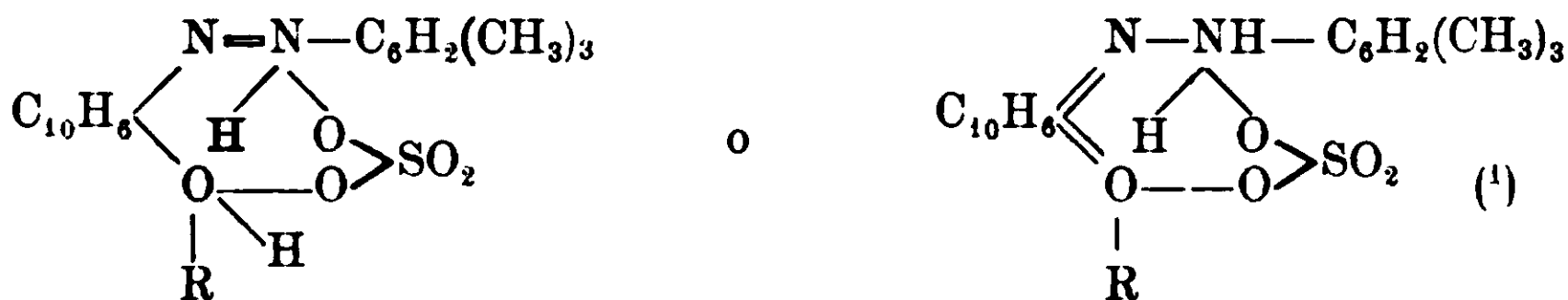
```
        H   R                                  N—NH—Ar
         \ /                             C6H4<<
       ,N—NH—Ar           o                     \ /R
 C6H4<<                                          O
       \O                                         \H
```

quantunque, nel caso del s-psendocumilazoβnaftol il fatto, che il cloridrato e il solfato dell'ossiazocomposto contengono una molecola di

(1) B. *41*, 4379 (1908),
(2) loco citato.
(3) B. *42*, 2134 (1909).
(4) Eterificazione di o-ossiazocomposti, Note II, III, e IV, G. *43*, I, 543: II, 211, 227 (1913).

acido, mentre i cloridrati degli eteri contengono due molecole di acido cloridrico e nei loro solfati l'acido solforico funziona molto probabilmente da bibasico, metterebbe in luce che la sostituzione dell'atomo di idrogeno col radicale alcoolico ha raddoppiato la basicità dell'ossiazocomposto, e questo potere basico raddoppiato dovrebbe provenire dall'ossigeno che ha assunto proprietà basiche appunto perchè legato al radicale alcoolico. Ora se i sali degli eteri vengono considerati in questo modo sali di ammonio e di ossonio, ai sali degli ossiazocomposti non eterificati, che contengono un solo equivalente di acido, dovrebbe attribuirsi la struttura di sali di ammonio.

Pei solfati degli eteri contenenti una molecola di acido solforico, è probabile, data specialmente la loro grande stabilità, la forma ciclica:

$$C_{10}H_6\langle \begin{matrix} N{=}N{-}C_6H_2(CH_3)_3 \\ H \quad O \\ O{-}{-}O \\ | \quad \backslash H \\ R \end{matrix} \rangle SO_2 \quad \text{o} \quad C_{10}H_6\langle \begin{matrix} N{-}NH{-}C_6H_2(CH_3)_3 \\ H \quad O \\ O{-}{-}O \\ | \\ R \end{matrix} \rangle SO_2 \quad (^1)$$

s-Pseudocumilazoβnaftol $C_{10}H_6\langle{}^{N\,=\,N(5)C_6H_2(1,2,4)(CH_3)_3}_{OH}$

Ottenuto per azione del cloruro di s-pseudocumildiazonio sul β-naftol in soluzione alcalina, forma, cristallizzato dall'alcool, fini aghi di color rosso ciliegia, con riflesso dorato, fusibili a 160°-161°. [2]
gr. 0,1436 di sostanza diedero cc. 12,2 di azoto (Ho = 735,407; t = 16°), ossia gr. 0,013848. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$: azoto 9,65; Trovato: azoto 9,64.

Poco solubile nell'alcool a caldo, pochissimo a freddo, si scioglie di più nell'etere e nel benzolo e moltissimo poi nel cloroformio. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa.

(1) Vedi ancora per la bibliografia sui sali degli ossiazocomposti: Typke, B. *10*, 1581 (1877); Ziucke e Bindewald, B. *17*, 3028 (1884); Spiegel, B. *18*, 1480 (1885); Lagodzinski e Mateescu, B. *27*, 961, (1894); Meldola e Morgan, Journ. of Chem. Soc., *55*, 608 (1889); Hewitt e Pope, B. *30*, 1624 (1897); Hewitt, Journ. of Chem. Soc., *77*, 99. (1900).

(2) Il s-pseudocumilazoβnaftol venne già ottenuto da Meldola e Burls [Journ. of Chem. Soc., *63*, 934 (1893)]. Essi attribuiscono a questo composto alquanto diverso dal nostro (aghi prismatici densi con riflesso metallico verde-bronzo dall'alcool) un punto di fusione un po' più elevato: 163°-164°.

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O$. HCl si separa aggiungendo una soluzione eterea di acido cloridrico ad una soluzione di s-pseudocumilazo-βnaftol in etere anidro in forma di aghetti di color rosso-bruno, con riflessi verdi metallici.

I. Gr. 0,3599 di sostanza fornirono gr. 0,1570 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,039923 di acido cloridrico.

II. Gr. 0,2300 di sostanza fornirono gr. 0,1019 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,025912 di acido cloridrico. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$. HCl
Acido cloridrico	11,09	11,26	11,17

Il cloridrato del s-pseudocumilazoβnaftol è relativamente abbastanza stabile: per l'analisi si seccò nel vuoto sull'acido solforico in presenza di acido cloridrico. Scaldato, perde l'acido cloridrico; verso 100° diventa di color rosso vivo, per fondere a 160-161°, con anteriore rammollimento verso 158°.

Il nitrato $C_{19}H_{18}N_2O . 2HNO_3$ si ottiene sotto forma di un precipitato cristallino, costituito da finissimi aghetti di color rosso-bruno, con riflesso verde metallico, aggiungendo una soluzione eterea di acido nitrico ad una soluzione abbastanza concentrata di s-pseudocumilazo-βnaftol in cloroformio anidro. Scaldato diventa improvvisamente di color rosso-vivo verso 54°-55°, e, dopo questa temperatura, incomincia a rammollirsi per fondere completamente verso 80° con decomposizione e vivo sviluppo gassoso.

Gr. 0,2817 di sostanza diedero cc. 33,6 di azoto (Ho = 732,273 t = 23°), ossia gr. 0,036839. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O . 2HNO_3$: azoto 13,46
Trovato: » 13,07

Il nitrato del s-pseudocumilazoβnaftol è relativamente abbastanza stabile anche all'aria: conservato però per un certo tempo, specialmente a pressione diminuita, si decompone spontaneamente in modo identico a quello causato dall'azione del calore, dando cioè nitrato di s-pseudocumildiazonio e 1-nitro-2-naftol: si formano inoltre piccole quantità di un altro corpo, ben cristallizzato in fini aghi di color rosso vivo, lucenti, composto insolubile in alcool, solubile in benzolo e in toluene, fusibile a 196°-197° di cui per la esigua quantità non

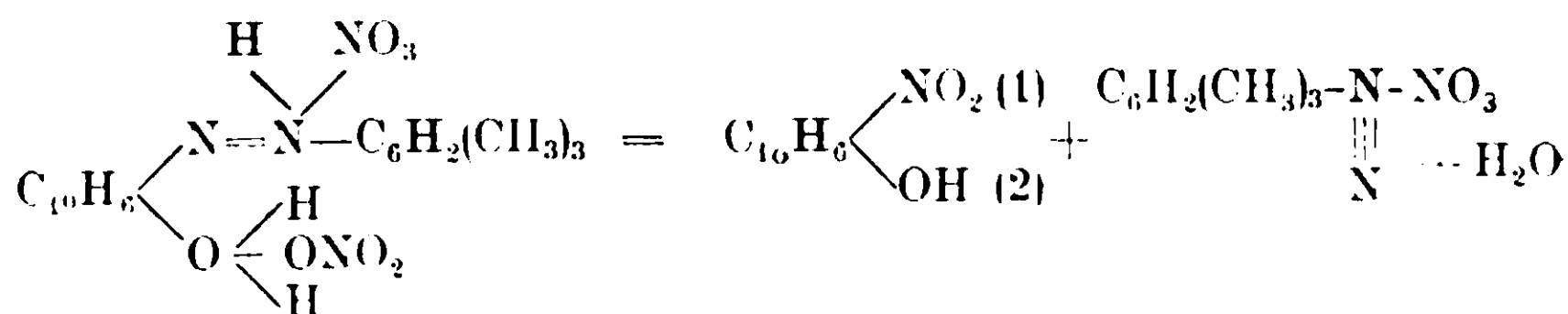
si potè eseguire l'analisi, ma che con tutta probabilità deve venir considerato, date le sue proprietà e il punto di fusione relativamente elevato, come un nitropseudocumilazoβnaftol.

Se si scalda verso 55°-60° del nitrato di s-pseudocumilazoβnattol si ottiene una massa semifusa di color rosso chiaro. che risulta quasi completamente costituita da una miscela equimolecolare di nitrato di s-pseudocumildiazonio e di 1-nitro-2naftol.

Infatti, trattando la massa della reazione con etere anidro, si scioglie facilmente il nitronaftol, mentre rimane indisciolto il nitrato del diazonio. che venne sciolto in acqua e copulato con β-naftol: si ottenne così del s-pseudocumilazoβnattol, che, cristallizzato dall'alcool, fuse a 160°-161°.

La soluzione eterea svaporata lasciò per residuo l'1-nitro-2-naftol, che, cristallizzato dall'alcool in aghi prismatici gialli, fuse a 103°, secondo i dati di Liebermann e Jacobson (¹).

Il nitrato del s-pseudocumilazoβnaftol per azione del calore dà dunque origine alla reazione seguente:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} \overset{H\quad NO_3}{\diagdown\diagup} \\ N=N-C_6H_2(CH_3)_3 \\ O \leftarrow \begin{matrix} H \\ ONO_2 \\ H \end{matrix} \end{matrix}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} NO_2\ (1) \\ OH\ (2) \end{matrix}\right. + \begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_3-N-NO_3 \\ ||| \\ N \end{matrix} + H_2O$$

Il solfato $C_{19}H_{18}N_2O \cdot H_2SO_4$ venne ottenuto in forma di aghetti rossi con riflesso dorato o verde metallico aggiungendo ad una soluzione cloroformica dell'ossiazocomposto acido solforico sospeso in etere anidro. Raccolto rapidamente alla pompa e seccato sull'acido solforico nel vuoto, dopo polverizzazione è costituito da una polvere rosso-bruna, che viene rapidamente decomposta da tutti i solventi e specialmente dall'acqua. Lasciato all'aria, si decompone pure rapidamente, essendo notevolmente igroscopico.

Gr. 0,3002 di sostanza diedero gr. 0,1772 di solfato di bario, corrispondenti a gr. 0.074441 di acido solforico. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O : H_2SO_4$: acido solforico 25,25

Trovato: » » 24,79

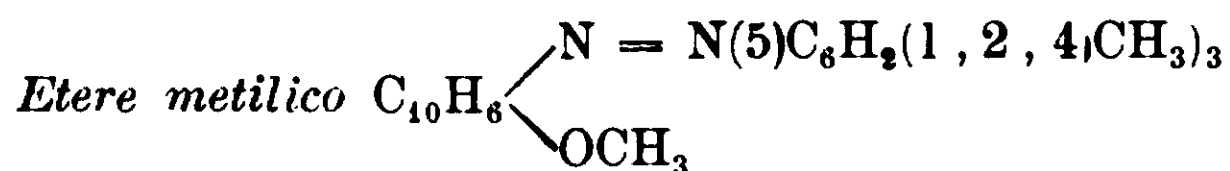
Data l'instabilità di questo sale è probabile che in esso l'ossiazocomposto funzioni da base monoacida.

(¹) A., *211*, 46 (1882).

Il cloroplatinato $(C_{19}H_{18}N_2O . HCl)_2PtCl_4$ si separa in forma di grandi aghi di color rosso con riflesso metallico dorato, aggiungendo una soluzione di acido cloroplatinico in alcool assoluto ad una soluzione deil'ossiazocomposto in cloroformio anidro, e addizionando il tutto di etere anidro. Fonde a 167°-168°, con rammollimento anteriore di qualche grado.

Gr. 0,4421 di sostanza fornirono gr. 0,0850 di platino. Cioè su cento parti:

Calcolato per $(C_{19}H_{18}N_2O . HCl)_2PtCl_4$: platino 19,69
Trovato: » 19,22

È stabile all'aria e poco solubile nella miscela a volumi eguali di alcool ed etere assoluti.

Etere metilico $C_{10}H_6\begin{cases}N = N(5)C_6H_2(1,2,4)(CH_3)_3\\ OCH_3\end{cases}$

L'etere metilico del s-pseudocumilazoβnaftol, ottenuto per azione del solfato di metile sull'ossiazocomposto in presenza di un eccesso di soluzione di idrato sodico al 30 %, cristallizza dall'alcool in aghi piatti o fogliette di un bellissimo color rosso-vivo, fusibili a 89°-90°.

Gr. 0,2080 di sostanza diedero cc. 16,5 di azoto (Ho = 736,17 t = 16°), ossia gr. 0,018749. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O$: azoto 9,21. Trovato: azoto 9,01

Molto solubile nell'etere, nel benzolo e nel cloroformio, si scioglie discretamente anche nell'alcool bollente, ma poco invece nel freddo; nella ligroina è pure poco solubile.

Il cloridrato $C_{20}H_{20}N_2O . 2HCl$ è costituito da mammelloni di finissimi aghetti di color rosso-mattone con riflesso dorato; il bromidrato $C_{20}H_{20}N_2O . 2HBr$ forma fini aghetti di color rosso granato cupo. Scaldati verso 100° questi sali si decompongono agevolmente in s-pseudocumilazoβnaftol e rispettivamente in cloruro di metile e acido cloridrico o in bromuro di metile e acido bromidrico.

Il nitrato $C_{20}H_{20}N_2O . 2HNO_3$ forma una polvere cristallina di color verde cupo, fusibile con decomposizione accompagnata da vivissimo svolgimento gassoso, verso 83°.

Gr. 0,1673 di sostanza diedero cc. 18,5 di azoto (Ho = 742,159 t = 14°), ossia gr. 0,021331. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O . 2HNO_3$: azoto 13,02
Trovato: » 12,75

È poco solubile nell'alcool, pochissimo nell'etere, nel benzolo, e nella ligroina. Nel cloroformio si scioglie discretamente a caldo e per raffreddamento cristallizza in minutissime fogliette verde cantaride.

Con acqua dà etere metilico del s-pseudocumilazo-β-naftol (P. F. 89°-90°) e acido nitrico.

Se si scalda con precauzione nitrato dell'etere metilico del s-pseudocumilazo-β-naftol verso 80°-82°, questo fonde senza scomporsi violentemente e si scinde in nitrato di s-pseudocumildiazonio, che copulato con β-naftol diede l'ossiazocomposto fusibile a 160°-161°, ed in etere metilico dell'1-nitro-2-naftol, che venne caratterizzato sia al punto di fusione 128°, sia riducendolo in etere metilico dell'1-amido-2-naftol, riconoscibile al punto di fusione 53° e alla colorazione azzurra con cloruro ferrico.

Il nitrato dall'etere metilico del s-pseudocumilazo-β-naftol. lasciato a sè per circa due mesi in boccia chiusa, si decompose spontaneamente in nitrato di s-pseudocumildiazonio (che venne riscontrato in buona parte decomposto) e in etere metilico dell'1-nitro-2-naftol, fusibile a 128°, e diede inoltre origine a un composto insolubile in alcool ed etere, solubile in toluene, fusibile a 196°-197°, e che dimostra tutte le proprietà dei nitroarilazo-β-naftoli, per il che si deve conchiudere che è probabilmente un nitro-pseudo-cumilazo-β-naftol. E' identico d'altra parte con quello ottenuto dalla decomposizione spontanea del nitrato del pseudocumilazo-β-naftol.

La decomposizione spontanea del nitrato dell'etere metilico del s-pseudocumilazo-β-naftol è dunque analoga a quella del nitrato dell'etere etilico del fenilazo-β-naftol.

Il solfato $C_{20}H_{20}N_2O.H_2SO_4$ cristallizza dall'etere in aghi finissimi di color verde cantaride, quando si aggiunge ad una soluzione in cloroformio anidro dell'etere metilico acido solforico sospeso in etere anidro. Fonde a 162°-163°, decomponendosi a temperatura un po' più elevata con svolgimento gassoso.

Gr. 0,4032 di sostanza fornirono gr. 0,2385 di solfato di bario, corrispondenti a gr. 0,100193 di acido solforico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O.H_2SO_4$: Acido solforico 24,37.

Trovato: » » 24,84.

E' poco solubile nei comuni solventi organici; non è igroscopico,

e si può quindi conservare lungo tempo all'aria. Si fa notare per la grande stabilità. L'acqua, per prolungato contatto o a caldo, lo decompone completamente in etere metilico del s-pseudocumilazo-β-naftol e acido solforico.

Il cloroplatinato $(C_{20}H_{20}N_2O.HCl)_2PtCl_4$ si separa in finissimi cristalli rossi con riflesso metallico fusibili a 182°-183° trattando una soluzione dell'etere metilico in una miscela di alcool assoluto e cloroformio con acido cloroplatinico sciolto in alcool assoluto.

Gr. 0,9096 di sostanza fornirono gr. 0,1713 di platino.

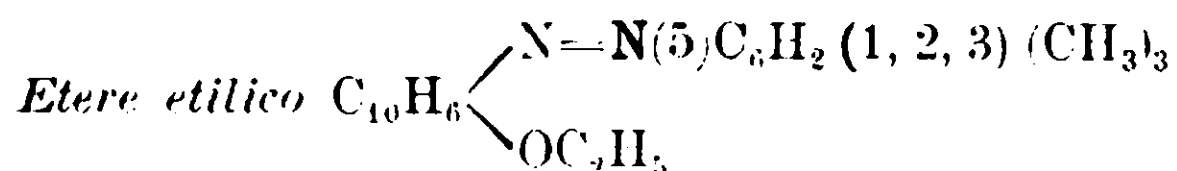
Cioè su cento parti:

Calcolato per $(C_{20}H_{20}N_2O.HCl)_2PtCl_4$: Platino 19,15.

Trovato: » 18,83.

Stabilissimo, è praticamente insolubile nella miscela a volumi uguali di alcool ed etere assoluto.

In questo sale complesso l'etere metilico del s-pseudocumilazo-β-naftol funziona da base monoacida.

Etere etilico $C_{10}H_6 \langle {N=N(5)C_6H_2 (1, 2, 3) (CH_3)_3 \atop OC_2H_5}$

Ottenuto per azione del solfato di etile sul s-pseudocumilazo-β-naftol in presenza di un eccesso di soluzione di idrato potassico al 50 %, forma, cristallizzato dall'alcool, lunghi aghi piatti di color rosso granato, fusibili a 91°.

Gr. 0,1392 di sostanza diedero cc. 11,0 di azoto (H_0 = 735, 288 t=16°), ossia gr. 0,012479.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{22}N_2O$: azoto 8,80. Trovato: azoto 8,96.

Molto solubile nella maggior parte dei solventi organici, si scioglie meno nell'alcool. E' solubile negli acidi minerali diluiti a caldo con colorazione rossa; negli acidi concentrati si scioglie molto a freddo con colorazione rossa intensa. Bollito con acidi diluiti, l'etere etilico del s-pseudocumilazo-β-naftol si saponifica facilmente fornendo s-pseudocumilazo-β-naftol, fusibile a 160°-161°.

Il cloridrato $C_{21}H_{22}N_2O.2HCl$ forma una polvere cristallina rossa con riflesso metallico verde che, scaldata a 100°, si scinde in cloruro di etile, acido cloridrico e s-pseudocumilazo-β-naftol, fusibile a 160°-161°.

Il bromidrato $C_{21}H_{22}N_2O.2HBr$ è costituito da finissimi aghi di color rosso-granato.

Il nitrato $C_{21}H_{22}N_2O.2HNO_3$ si separa in minutissimi cristalli di color verde metallico aggiungendo ad una soluzione dell'etere in cloroformio una soluzione eterea di acido nitrico; fonde verso 76°-77°, dando luogo ad un vivo svolgimento gassoso.

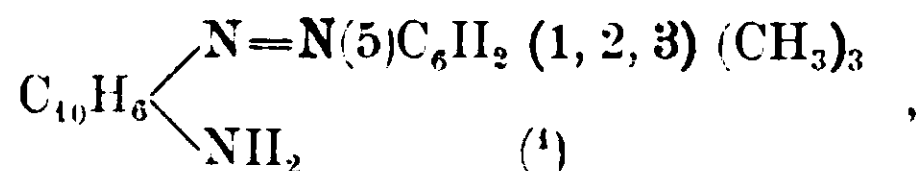
Gr. 0,2728 di sostanza diedero cc. 31,0 di azoto (H_0 = 733, 036 t = 24°), ossia gr. 0,033872.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{22}N_2O.2HNO_3$: azoto 12,61.

Trovato: » 12,41.

E' generalmente poco solubile nei solventi organici: coll'acqua si dissocia dando etere etilico ed acido nitrico. Scaldato verso il punto di fusione dà luogo alla *diazoscissione* formando etere etilico dell'1-nitro-2-naftol, fusibile a 105° e nitrato di s-pseudocumildiazonio, che con β-naftol diede s-pseudocumilazo-β-naftol fusibile a 160°-161°, con β-naftilamina s-pseudocumilazo-β-naftilamina

$$C_{10}H_6\begin{cases} N=N(5)C_6H_2\ (1,2,3)\ (CH_3)_3 \\ NH_2 \quad (^1) \end{cases},$$

che cristallizza dall'alcool in fini aghi di color rosso-ranciato fusibili a 161°.

Gr. 0,2074 di sostanza diedero cc. 27,0 di azoto (H_0 = 732,866 t = 18°), ossia gr.0, 030284.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{19}N_3$: azoto 14,53. Trovato: azoto 14,60.

Il solfato $C_{21}H_{22}N_2O.H_2SO_4$ si separa in aghi ben sviluppati di color verde-metallico riuniti a rosetta, quando una soluzione etereo-cloroformica dell'etere etilico viene addizionata di acido solforico sospeso in etere anidro. La polvere è di un bel verde-cupo opaco. Scaldato incomincia ad imbrunire leggermente sopra 150° per fondere a 154°-155°; verso 159°-160° dà un notevole sviluppo di gas.

Gr. 0,8136 di sostanza diedero gr. 0,4532 di solfato di bario corrispondenti a gr 0,190389 di acido solforico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{22}N_2O.H_2SO_4$: acido solforico 23,31.

Trovato: » » 2340.

(1) La s-pseudocumilazo-β-naftilamina venne pure preparata per controllo diazotando la s-pseudocumidina e copulandola con β-naftilamina in soluzione alcoolica.

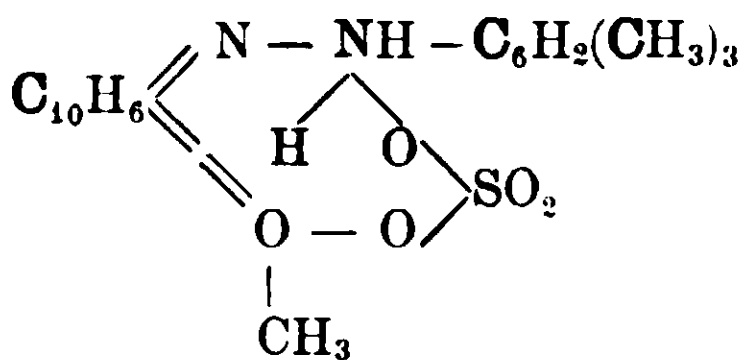
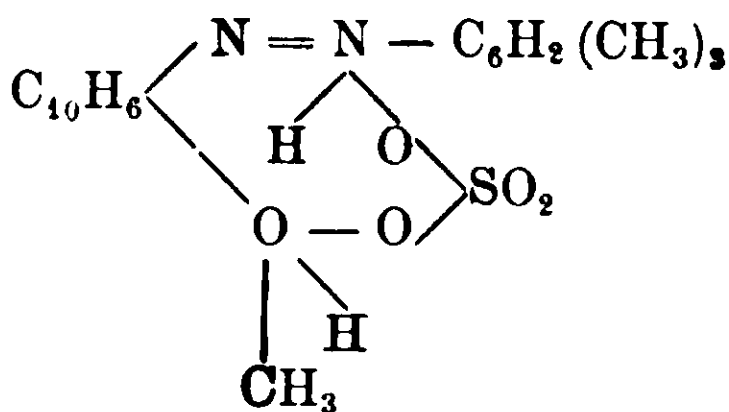
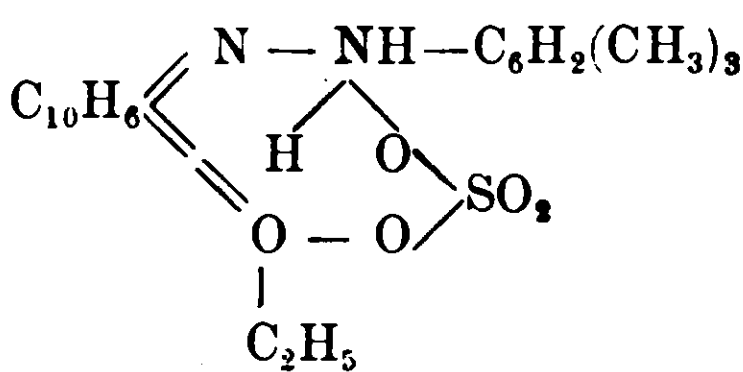
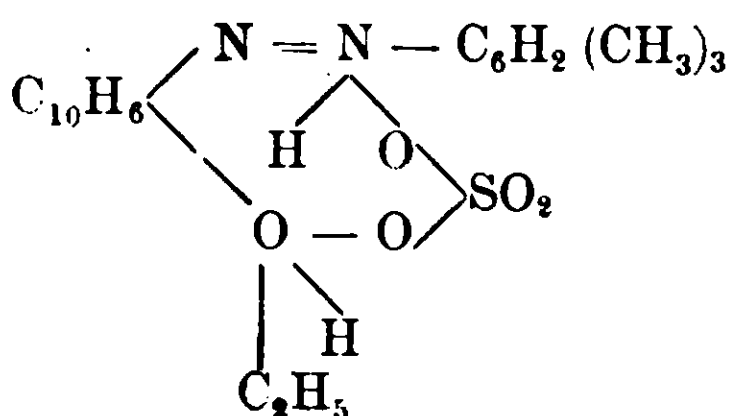
Pochissimo solubile nell'etere e nel cloroformio, si scioglie di più nell'alcool probabilmente decomponendosi; nella ligroina e nel benzolo è pressochè insolubile. E' solubile leggermente nell'acido solforico diluito. Stabile all'aria, viene decomposto dall'acqua soltanto dopo lungo contatto o riscaldato con essa. Non è igroscopico e si fa notare per la grande stabilità che presenta, molto superiore a quella degli altri sali di eteri di arilazo-β-naftoli. Coll'acqua si scinde in acido solforico e in etere etilico del s-pseudocumilazo-β-naftol, fusibile a 91°.

Scaldato verso 160° si decompone, dando luogo ad un' interessante scissione che studieremo dapprima su altri solfati di eteri di arilazo-β-naftoli.

Data la grande stabilità di questo sale e di quello dell'etere metilico che fa prevedere che l'acido solforico in essi funzioni da bibasico, non è improbabile che a questi solfati si debba ascrivere la struttura ciclica seguente:

$$
\begin{array}{l}
C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N - C_6H_2(CH_3)_3 \\ \quad H \quad O \\ \quad\quad\quad\quad\quad > SO_2 \\ O - O \\ \mid \;\; H \\ CH_3 \end{array}\right.
\end{array}
\quad o \quad
\begin{array}{l}
C_{10}H_6\left\langle\!\!\left\langle\begin{array}{l} N - NH - C_6H_2(CH_3)_3 \\ \quad H \quad O \\ \quad\quad\quad\quad\quad > SO_2 \\ O - O \\ \mid \\ CH_3 \end{array}\right.\right.
\end{array}
$$

e rispettivamente

$$
\begin{array}{l}
C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N - C_6H_2(CH_3)_3 \\ \quad H \quad O \\ \quad\quad\quad\quad\quad > SO_2 \\ O - O \\ \mid \;\; H \\ C_2H_5 \end{array}\right.
\end{array}
\quad o \quad
\begin{array}{l}
C_{10}H_6\left\langle\!\!\left\langle\begin{array}{l} N - NH - C_6H_2(CH_3)_3 \\ \quad H \quad O \\ \quad\quad\quad\quad\quad > SO_2 \\ O - O \\ \mid \\ C_2H_5 \end{array}\right.\right.
\end{array}
$$

Il cloroplatinato $(C_{21}H_{22}N_2O.HCl)_2PtCl_4$ forma finissimi aghetti di color verde cupo, con riflesso metallico, che vennero ottenuti aggiungendo una soluzione di acido cloroplatinico in alcool assoluto ad una soluzione dell'etere etilico in miscela di alcool assoluto e cloroformio Fonde a 185°-186°.

Gr. 1,2139 di sostanza diedero gr. 0,2355 di platino.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $(C_{21}H_{22}H_2O.HCl)_2PtCl_4$: platino 18,64

Trovato: » 19,40.

Anch'esso stabilissimo come il corrispondente cloroplatinato dell'etere metilico, è insolubile nella miscela di alcool assoluto ed etere a volumi eguali. Questo sale complesso corrisponde a un monocloridrato dell'etere etilico, analogamente a quello che si è visto per il cloroplatinato dell'etere metilico.

Torino — Istituto Chimico della R. Università.

Di alcuni coefficienti di precipitabilità dei sali di chinina in seno a soluzioni saline di varia concentrazione.

Nota di N. TARUGI.

PARTE PRIMA

Le cognizioni che abbiamo attualmente sull' influenza esercitata da varie soluzioni saline sulla solubilità dei sali di chinina sono scarsissime e si può dire appena accennate.

Limitatamente al solfato neutro di chinina si sa già da oltre 40 anni [1] che la sua solubilità è diminuita da soluzioni sature di solfato di magnesio, di solfato di sodio e da soluzioni sature di sale di Seignette, mentre al contrario, sarebbe aumentata da soluzioni di nitrato sodico, di cloruro potassico e cloruro ammonico.

Recentemente tale studio fu ripreso da Ducleau [2], da Carlinfanti [3] e da Biginelli [4]. Ma le ricerche anche di questi ultimi autori furono saltuarie e circoscritte ad un solo criterio, cioè a quello del saggio di Körner, prescritto dalle varie farmacopee per il riconoscimento della cinconina, cinconidina, e chinidina nei sali di chinina.

Data l'importanza dell'argomento noi abbiamo voluto trattarlo più generalmente, sperando che dall'insieme di molteplici dati relativi ai vari coefficienti di solubilità dei sali di chinina in varie so-

(1) Nallino, Enciclop. Chimica Selmi, pag. 265; Dizionario del Wurtz, 1876, pag. 1295.

(2) Annales de l'Institut Pasteur, pag. 1295.

(3) Bollettino Chimico Farmaceutico, 1901, pag. 758.

(4) Bollettino Chimico Farmaceutico, 1903, pag. 209.

luzioni saline ne potesse anche venir fuori qualche pratica applicazione analitica.

Riferiamo in questa prima comunicazione i risultati ottenuti dallo studio fatto, da tale punto di vista, relativamente al cloridrato basico di chinina.

Premettiamo anzitutto che le cifre ricavate dalle nostre esperienze, come del resto dalla tecnica eseguita risulterà evidente, non rappresentano i valori di veri e propri coefficienti di solubilità del cloridrato di chinina, ma piuttosto i coefficienti di precipitabilità di tale composto in seno a varie soluzioni saline, sebbene, come da esperienze di confronto eseguite risulta, questi valori non discostino molto tra di loro.

Il cloridrato basico di chinina usato da noi, proveniva dalla casa Conrad Zimmer di Froncoforte, fornitoci dalla ditta Fratelli Gigli di Pisa.

Per maggior sicurezza il prodotto fu purificato per successive cristallizzazioni dell'acqua, e lasciato asciugare all'aria.

Seccato a 100° dette una perdita in peso uguale al 9,2 %.

Bruciato sopra capsula di platino non diede alcun residuo ; un eccesso di sale fu tenuto per più di 48 ore in digestione con acqua distillata agitando frequentemente e mantenendo sempre la temperatura a 15°. Del liquido filtrato furono prelevati 10 $cm.^3$, fatti evaporare e seccati a 100°.

Nella I. esperienza si ottennero gr. 0,2665 = 2,665 % ;

Nella II. esperienza si ottennero gr. 0,2670 = 2,670 % ;

Nella III. esperienza si ottennero gr. 0,2675 = 2,675 %.

La media risultò di gr. 0,267 = 2,677 %.

Poichè nel riscaldamento lo stesso sale diede una perdita di peso uguale a 9,2, alla quantità di sale trovata, per cento, dovrà aggiungersi la cifra 0,27, per cui la solubilità a 15° fu di gr. 2,94 corrispondente al rapporto di 1:34.

Sopra una quantità pesata di cloridrato in esame, fu determinato il cloro per pesata, che calcolato come acido cloridrico, dette per cento, come media di risultati concordanti fra loro, la cifra di gr. 9,1.

Calc. per $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl.2H_2O$: 9,14 % ; Trov. 9,1 %.

A proposito di tale determinazione facciamo osservare che non

sono applicabili i metodi volumetrici, sia che si usi come indicatore il cromato potassico, sia che si segua il metodo di Volhard, poichè il nitrato di chinina che si forma per doppio scambio, agisce celermente sopra gli indicatori, rendendo impossibile la percezione della fine della reazione. E ciò contro i suggerimenti di Elvove, per l'applicazione del metodo di Volhard alla determinazione del cloridrato di chinina, metodo citato anche da Korczynski nel suo ultimo trattato « Die Methoden der exakten quantitativen Bestimmung der Alkaloide » (Berlin Verlag von Gebrüder Borntraeger 1913).

Sottoposto il cloridrato basico di chinina, da noi usato, al saggio di Körner, secondo le prescrizioni indicate dalla Farmacopea Ufficiale Italiana, III edizione 1909, pag. 87-88, risultò esente da cinconina cinconidina e chinidina. Il prodotto in esame, quindi, si poteva ritenere chimicamente puro.

La determinazione del coefficiente di solubilità del cloridrato basico di chinina nelle soluzioni saline, sperimentalmente si presentava in modo tutt'altro che semplice, giacchè i metodi generali che abbiamo, non sono per nulla applicabili.

La conoscenza della quantità disciolta fino a saturazione, di cloridrato basico di chinina, in una soluzione salina, ad una data concentrazione, e per una stabilita temperatura, sperimentalmente poteva essere raggiunta per tre vie differenti, sia determinando in un dato volume della soluzione la chinina, sia determinando il cloro corrispondente, sia determinando il cloridrato di chinina.

La determinazione diretta della chinina, trattandosi anche in moltissimi casi, di piccole quantità di essa, fu a priori scartata, poichè data la serie abbastanza lunga di manipolazioni necessarie, le cifre ricavate sarebbero state certamente troppo discoste dalle reali, e non suscettibili, neppure di assegnazione di un valore relativo, data l'impossibilità di esecuzione di un metodo sempre identico concordato.

Inapplicabile riusciva il metodo iodometrico di Christensen (1) richiedendo anzitutto la separazione della chinina libera: i metodi di Mayer (2) basati sulla precipitazione dell'alcaloide coll'ioduro doppio di mercurio e di Zinofsky (3) si sa che non sono attendibili; anche

(1) Chem. Ztg. 1890 (1346).
(2) American. Journ. of. Pharm. 1863.
(3) Pharm. Zeitschr. f. Russland. 1872 (1184).

i metodi di Carles ([1]), di Herassath, di Perret ([2]), ed il metodo di Langbeck ([3]) non potevano certamente eseguirsi, poichè la presenza di sali influisce sul prodotto di solubilità di quei composti di chinina sui quali i metodi stessi sono fondati; e per ragioni identiche riescono inapplicabili i metodi di Schäfer ([4]) di Vris ([5]) e di Hesse ([6]) come pure quelli al cromato ([7]) e al tartrato ([8]). Naturalmente nel nostro caso anche il metodo fisico refrattometrico non poteva recarci sussidio.

Anche la determinazione del cloro, che a prima vista sembrerebbe facile risoluzione di tale problema, in pratica alla sua volta è altrettanto imbarazzante ed inadatta, in specie quando si voglia valutare il cloridrato di chinina disciolto, in base al cloro, in soluzioni concentrate di vari cloruri. Poichè l'aumento di cloro appartenente al cloridrato di chinina disciolto, è rappresentato da una cifra tanto piccola, da farla rientrare negli errori sperimentali di un metodo volumetrico ed anche ponderale, per quanto esattamente eseguito.

In proposito basti ricordare che sopra ogni grammo di cloridrato basico di chinina vi si trovano solamente gr. 0,0893 di cloro. Quindi in una soluzione, come frequentemente si verifica nel caso nostro, dove il sale di chinina vi si trova nelle proporzioni di gr. 0,01 per cento, la quantità di cloro corrispondente sarà di gr. 0,0008 in **100** cmc. quantità di liquido che sempre non può usarsi, come ad es., quando tale determinazione debba farsi in una soluzione o di cloruro sodico o di cloruro potassico, ad una concentrazione di circa il 20 $^0/_0$.

Tuttavia in alcuni casi più favorevoli, e che staremo per descrivere, ne fu tentata l'applicazione.

Qualche volta siamo ricorsi al terzo metodo, determinando cioè, per pesata, il residuo di un dato numero di cm^3 di soluzione salina, seccato a 100^0 fino a costanza di peso, e confrontandolo con quello che si aveva, facendo evaporare lo stesso numero di $cm.^3$ della stessa

([1]) Bull. de la soc. chim. 18 (98) 1872; Zeitschr. f. Anal. Chem. 9 (497).
([2]) Zeitschr. f. Anal. Chem., 13 (328).
([3]) Arch. d. Pharm. 214 (181) 1876.
([4]) Zeitschr. f. Anal. Chem. 26 (658) 1887.
([5]) Pharm. Welkblad durchs. Zeitschr. f. Anal. Chem. 26 (655) 1887.
([6]) Zeitschr. f. Anal. Chem. 26 (656) 1887.
([7]) Zeitschr. f. Anal. Chem. 26 (659) 1887.
([8]) Zeitschr. f. Anal. Chem. 20 (141) 1881.

soluzione salina, che era stata saturata di cloridrato basico di chinina ad una data temperatura.

Ma anche tale procedimento non poteva essere di applicazione generale, e solo dove poteva dare sicuro affidamento, ce ne servimmo come mezzo di controllo, al metodo da noi adottato per precipitazione.

Principio e descrizione del metodo.

Come materiale di esperienza il fabisogno si limitava a varie soluzioni saline di concentrazione determinata, ed a soluzioni di cloridrato basico di chinina esattamente titolate.

Della soluzione salina veniva fissata la concentrazione mediante la densità, determinata colla bilancia di Westfall, e controllata ponderalmente. Il titolo della soluzione del cloridrato di chinina veniva fissato mediante determinazione per pesata del cloro. Volendo ottenere un insieme di dati di solubilità o più precisamente di precipitabilità del cloridrato di chinina in varie e crescenti concentrazioni saline, fu reso necessario, come principio generale, in tutti i casi, un procedimento doppio ed inverso.

S'introduceva in una buretta graduata ad $^1/_{10}$ e provvista di galleggiante, la soluzione di cloridrato di chinina a titolo noto; d'altra parte in una bevuta s' introducevano 10 cm.^{3} della soluzione salina, dove si faceva cadere goccia a goccia dalla buretta, la soluzione di cloridrato di chinina sino ad intorbidamento, che ci serviva di criterio come termine della solubilità.

Dal numero dei centimetri cubici di soluzione impiegata, si deduceva la quantità di cloridrato disciolto nel volume di soluzione salina, di cui si calcolava di nuovo la concentrazione tenendo conto della diluizione avvenuta per aggiunta dei cm.^{3} della soluzione di cloridrato di chinina, e riportando a 100 i dati ottenuti. Nella seconda esperienza si prelevavano dalla soluzione satura salina, con una pipetta graduata a $^1/_{10}$ a 16^0 e controllata, 9 cm.^{3} a cui si aggiungeva 1 cm.^{3} di acqua, e si ripeteva di nuovo l'esperienza, notando il numero di cm.^{3} di soluzione di cloridrato di chinina necessari per avere il solito intorbidamento, facendo quindi identici calcoli; e così diminuendo la quantità di soluzione salina sino a giungere ad 1 cm.^{3} riportando però sempre a 10 con acqua distillata, si proseguiva nella parte sperimentale.

Con questo sistema si ottenevano i valori di precipitabilità del cloridrato di chinina in soluzioni saline d'alta concentrazione.

Per concentrazioni deboli, piuttosto che fare agire la soluzione di cloridrato di chinina in quella salina troppo diluita, riusciva praticamente più esatto il processo, come fu detto sopra, inverso.

In una buretta graduata s'introduceva la soluzione salina, che si faceva cadere goccia a goccia in una bevuta in cui si trovavano 10 cm.^{3} della stessa soluzione di cloridrato fino ad evidente intorbidamento; dal numero dei cm.^{3} di soluzione salina occorsi si calcolava la concentrazione realizzata, tenendo conto anche in questo caso del volume totale raggiunto, dalla soluzione di cloridrato di chinina e quella salina addizionata. Anche in questo caso si continuava a sperimentare con 9, 8, 7 cm.^{3} di soluzione di cloridrato di chinina, riportando con acqua distillata, sempre al volume di 10 cm^3.

Da questo procedimento si ricavavano i valori di precipitabilità o di solubilità del cloridrato basico di chinina in soluzioni saline a bassa concentrazione.

PARTE SPERIMENTALE

Determinazione del coefficiente di solubilità del cloridrato di chinina nelle soluzioni di cloruro sodico.

La concentrazione delle soluzioni di cloruro sodico purissimo, fu per alcune determinazioni al 18 %, in peso, per altre al 26,39 %.

La concentrazione fu dedotta, come é stato già sopra accennato, dalla densità, determinata colla bilancia di Westfall a 16°, che per la soluzione al 18 % risultò di 1,135, e per quella al 26,39 di 1,204.

In ogni modo i titoli delle soluzioni furono controllate col metodo di Volhard.

La soluzione di cloridrato di chinina aveva la concentrazione di gr. 2,95 in 100 cm.^{3} e fu preparata sciogliendo esattamente gr. 2,95 di cloridrato di chinina, con 2 molecole di acqua, che per i saggi precedentemente descritti risultò chimicamente puro.

Con tale soluzione, mediante diluizioni, ne furono preparate altre a varie concentrazioni.

I risultati ottenuti dalla nostra parte sperimentale sono riassunti nella tavola che segue, che per tutto quello che è stato premesso non ha bisogno di ulteriori delucidazioni.

Basti notare che tutte le esperienze furono eseguite alla temperatura di 16 gradi.

TAVOLA 1ª

Cloruro sodico (NaCl) al 18 %, densità 1,135, temperatura 16°, ed al 26,39 %, densità 1,204 temperatura 16°

Esperienze	N cm.³ soluzione clorid. chinina imp.	Concetr. soluz. di Chinina	N cm.³ soluz. NaCl consumati	Corrispondenza in peso di NaCl ai cm.³ impiegati	Concentrazione in volume della soluzione otten. in NaCl	Coefficiente di solubilità del Clorid. Chin. %	Conc. × Coeffic.
1ª	10 = gr. 0,295	2,95 %	1,1	0,22464	2,02	2,6	5,2
2ª	10 = gr. 0,25370	2,537 »	1,2	0,245160	2.18	2,26	4,9
3ª	10 = gr. 0,22125	2,21 »	1,4	0,286020	2,49	1,94	4,8
4ª	10 = gr. 0,2065	2,065 »	1,5	0,30642	2,66	1,83	4,8
5ª	10 = gr. 0,1475	1,475 »	2	0,40860	3,40	1,22	4,1
6ª	10 = gr. 0,10915	1,0915 »	2,5	0.510750	4,086	0,87	3,55
7ª	10 = gr. 0,07570	0,7570 »	3,8	1,15215	8,34	0,54	2,82
8ª	1,2 = gr. 0,03540	2,95 »	10	1,22150	9,12	0,316	2,88
9ª	0,75=gr. 0,022125	2,95 »	10	1,22580	11,40	0,205	2,33
10ª	0,6 = gr. 0,01770	2,95 »	10	1,42010	13,39	0,166	2,22
11ª	0,5 = gr. 0,01475	2,95 »	10	1,63440	15,56	0,140	2,17
12ª	0,4 = gr. 0,01180	2,95 »	10	1,8383	17,67	0,113	1,94
13ª	0,30 = gr. 0,00885	2,95 »	10	2,0430	19,83	0,085	1,48

Osservazioni — Le concentrazioni del sale di chinina furono ottenute, prendendo un dato numero di cm.³ di soluzione al 2,95, e con acqua distillata portate a 10 cm.³ La corrispondenza in peso di cloruro sodico fu calcolata mediante le rispettive densità della soluzione sodica.

Dalla tavola riassuntiva la parte sperimentale, e specialmente dall'ultima colonna, dove trovasi il prodotto della concentrazione per il coefficiente di solubilità del cloridrato di chinina, è messa in evidenza l'influenza della concentrazione della soluzione di cloruro di sodio, sopra il coefficiente di solubilità suddetto, senza però che questa costante fisica sia proporzionale.

Determinazione del coefficiente di solubilità del cloridrato di chinina nelle soluzioni di nitrato sodico.

La concentrazione della soluzione di nitrato sodico purissimo, ed a titolo noto di $N/_{20,5}$ fu per alcune determinazioni al 18 % in peso, per altre al 46 %, e per la soluzione al 18 % la densità fu uguale a 1,126 e per quella al 46 % a 1,375.

Anche di tali soluzioni fu fatto esatto controllo per pesata, facendone evaporare una parte aliquota e tenendo conto del residuo ottenuto alla temperature di 105-110°.

La soluzione del cloridrato di chinina fu uguale a quella sopra descritta.

Come per il cloruro sodico, anche per il nitrato sodico i risultati ricavati dalle esperienze eseguite con tale soluzione, sono disposti nella tavola riassuntiva che qui includiamo.

La temperatura di esperienza fu di 16 gradi.

TAVOLA 2ª

Nitrato sodico ($NaNO_3$) al 18 %, densità 1,126 temperatura 16, ed al 46 %, densità 1,375 temperatura 16°

Esperienze	N. cm.³ soluzione clorid. chinina imp.	Concentrazione soluzione di chinina	N. cm.³ soluz. $NaNO_3$ consumati	Corrispondenza in peso di $NaNO_3$ ai cm.³ impiegati	Concentrazione in volume della soluz. ottenuta in $NaNO_3$	Coeffic. di solubilità del cloridr. chin. %	Conc. × Coeffic.
1ª	10 = gr. 0,295	2,95 %	0,35	0,0709380	0,677	2,85	1,9
2ª	10 = gr. 0,25370	2,537 »	0,4	0,081072	0,778	2,44	1,9
3ª	10 = gr. 0,22125	2,31 »	0,45	0,0912060	0,869	2,11	1,8
4ª	10 = gr. 0,2065	2,065 »	0,5	0,1013404	0,970	1,96	1,8
5ª	10 = gr. 0,1475	1,37 »	0,6	0,121248	1,14	1,39	1,59
6ª	6,5 = gr. 0,1917	2,95 »	10	0,20268	1,23	1,10	1,34
7ª	10 = gr. 0,07170	0,7470 »	1,1	0,222948	2.008	0,67	1,34
8ª	1,8 = gr. 0,05310	2,95 »	10	0.405366	3,455	0,450	1,53
9ª	1,0 = gr. 0,05310	0,5310 »	2,2	0,445096	3,65	0,43	1,54
10ª	1,1 = gr. 0,0324	2,95 »	10	1,01340	9,31	0,292	2,67
11ª	1 = gr. 0.0295	2,95 »	10	1,21608	11,05	0,268	2,97
12ª	0,8 = gr. 0.0236	2,95 »	10	1,41876	13,13	0,218	2,73
13ª	0,6 = gr. 0,01770	2,95 »	10	2,02680	19,12	0,168	2,23
14ª	0,33 = gr. 0,00973	2,95 »	10	2,66192	25.18	0,0943	2,45
15ª	0,23 = gr. 0,00678	2,95 »	10	3,25240	31,78	0,0663	2,09

Anche per le soluzioni di nitrato sodico, debbono farsi le stesse osservazioni esposte a proposito del cloruro sodico.

Pure in questo caso manca una vera e propria proporzionalità fra la concentrazione della soluzione di nitrato sodico ed il coefficiente di solubilità del cloridrato di chinina, sebbene l'andamento di tale costante sia alquanto più regolare.

Poiché la solubilità del cloridrato di chinina nelle soluzioni di nitrato sodico, faceva presumere di potersi con esattezza controllare mediante la determinazione del cloro, fu applicato pure tale metodo, e per la concentrazione del 10 °/₀ di nitrato sodio, si ebbe tale cifra: 0,268, che come fu ammesso nella parte generale, non è molto discosta da quella ottenuta per precipitazione: difatti, col metodo del cloro alla concentrazione del 10 °/₀ la solubilità è di 0,268, col metodo per precipitazione alla concentrazione del 10 °/₀ la solubilità è di 0,280.

Sperimentando sopra soluzioni di maggior concentrazione si osservò che il metodo non era applicabile, poiché ad onta della separazione del sale di chinina, nel liquido filtrato si ritrovava tutto quanto il cloro appartenente al cloridrato di chinina; ciò ci autorizzò a ritenere che in tali condizioni si realizzassero delle reazioni inverse, con formazione di nitrato di chinina e cloruro di sodio.

Determinazione del coefficiente di solubilità del cloridrato di chinina nelle soluzioni di cloruro potassico.

La concentrazione delle soluzioni di cloruro potassico purissimo, a titolo noto, fu per alcune determinazioni al 18 °/₀ in peso, per altre al 23 °/₀. Tali concentrazioni si dedussero dalla densità, determinata coi soliti metodi, ed alla stessa temperatura, densità che per la soluzione al 18 °/₀ fu di 1,121, per la soluzione al 23 °/₀ fu di 1,158.

Il titolo delle soluzioni fu inoltre controllato col metodo di Volhard.

TAVOLA 3ª

Cloruro potassico (KCl) al 18 %, densità 1,121, temperatura 16°, ed al 23 %, densità 1,158, temperatura 16°

Esperienze	N. cm.³ soluzione cloridr. chinina imp.	Concentr. soluz. di chinina	N. cm.³ soluz. KCl consumati	Corrispondenza in peso di KCl ai cm.³ impiegati	Concentrazione in volume della soluz. ottenuta in KCl	Coefficiente di solubilità del clorid. chinin. %	Conc. × Coeffic.
1ª	10 = gr. 0,295	2,95 %	1,5	0,3024	2,63	2.545	6,69
2ª	10 = gr. 0,2537	2,567 »	1,65	0,33264	2,85	2,177	6,2
3ª	10 = gr. 0,22125	2,21 »	1,75	0,3528	3	1,882	5,64
4ª	10 = gr. 0,1475	1,475 »	2,6	0,52416	4,16	1 17	4,86
5ª	3,75 = gr. 0,110625	2,95 »	10	0,8064	5,57	0,804	4,47
6ª	2,2 = gr. 0,0649	2,95 »	10	1,00872	8,26	0,531	4,38
7ª	1,6 = gr. 0,0472	2,95 »	10	1,2096	10,42	0,407	4,24
8ª	1,1 = gr. 0,03245	2.95 »	10	1,4112	12,71	0,292	3,71
9ª	0,75 = gs. 0,02212	2,95 »	10	1,8144	17,87	0,205	3,06
10ª	0,6 = gr. 0,0177	2,95 »	10	2,01631	19	0,166	3,15
11ª	0,4 = gr. 0,0118	2,95 »	10	2.397	23,16	0,113	2,61
12ª	0.35 = gr 0,01032	2,95 »	10	2,6634	25,74	0,0997	2,56

I risultati ottenuti dalle soluzioni di cloruro potassico a varie concentrazioni, relativamente al cloridrato di chinina, ci permettono di fare analoghe osservazioni a quelle dei casi precedenti.

Determinazione del coefficiente di solubilità del cloridrato di chinina nelle soluzioni di cloruro di calcio.

La concentrazione della soluzione di cloruro di calcio purissimo fu al 32,49 %, per la quale soluzione, la densità, determinata in modo analogo a quella delle soluzioni precedenti risultò di 1,300 alla temperatura di 16°.

Qui pure si controllò il titolo della soluzione in questione col metodo di Volhard.

TAVOLA 4ª

Cloruro di calcio ($CaCl_2$), al 32,49 %, densità 1,300, alla temperatura di 16 gradi

Esporienze	N. cm.³ soluzione clorid. chinina imp.	Concentrazione soluz. di chinina	N. cm.³ soluz. $CaCl_2$ consumati	Corrispondenza in peso della soluz. ottenuta in $CaCl_2$	Concentraz. in volume della soluz. ottenuta in $CaCl_2$	Coefficienti di solubil. dol clorid. chinin. %	Conc. × coeffic.
1ª	20 cm³ = gr. 0,2417	1,227 %	2,5	1,498	6,37	1,028	6,5
2ª	20 = gr. 0,22824	1,1412 »	4	1,69	7,03	0,951	6,67
3ª	20 = gr. 0,21556	1,0778 »	4,5	1,9	7,75	0,879	6,82
4ª	20 = gr. 0,20288	1,0144 »	5	2	7,96	0,765	6,08
5ª	2,25 = gr. 0,0275	1 »	10	4,22	34,42	0,183	6,22

Per le soluzioni di cloruro di calcio, dal prodotto della concentrazione per il coefficiente di solubilità, riportato nell'ultima colonna della tavola, si può concludere che il coefficiente di solubilità sia inversamente proporzionale alla concentrazione, per cui in questo caso esso potrà dedursi dal rapporto della costante, per la concentrazione cioè:

$$\frac{6,43}{\text{concentrazione}}$$ (Media dei prodotti conc. $\times$ coeffic.)

Fu cercato a proposito di tutte le soluzioni saline studiate di controllare il coefficiente di solubilità del cloridrato di chinina, determinando quest'ultimo direttamente e colla seguente tecnica.

Della soluzione salina, generalmente alla concentrazione del 18 $^0/_0$ in peso, se ne facevano evaporare 5 cm^3 in capsula di platino, e se ne determinava il residuo, alla temperatura di 110° fino a peso costante; così potemmo ottenere una serie di dati, che differendo, riportati a 100, appena di una unità nella quarta cifra, fissavano con sicurezza la quantità di sale disciolto.

In un palloncino della capacità di 100 cm.^{3} s'introduceva 1 gr. di cloridrato di chinina solido, e colla soluzione salina si portava esattamente a 100, si agitava di frequente e si lasciava in riposo per 12 ore, mantenendo la temperatura di 16°; quindi del liquido filtrato se ne prelevavano 5 cm.^{3} e se ne determinava il residuo; per quanto numerose fossero state queste determinazioni, usando la stessa tecnica, mantenendo la medesima temperatura e per la stessa durata, non riuscimmo ad avere risultati, non solo perfettamente concordanti come nel caso delle semplici soluzioni saline, ma, quantunque nel residuo vi si trovi il cloridrato di chinina pure la media di tutte le pesate portava ad una quantità residuale per cento, inferiore; ciò attribuimmo all'influenza della variazione di volume esercitata dal cloridrato di chinina solido, sopra le soluzioni saline, determinandone una diluizione. Credemmo di salvaguardarci da tale errore modificando la tecnica, aggiungendo cioè a 50 cm.^{3} della soluzione salina, 50 cm.^{3} di una soluzione al 2 $^0/_0$ di cloridrato di chinina, cercando che il volume totale alla temperatura di 16° fosse esattamente a 100. Avvenuto l'intorbidamento si agitava il liquido, e dopo lasciato in riposo per 12 ore, veniva filtrato; di nuovo del liquido filtrato si determinava il residuo d'evaporazione di 5 cm.^{3} che veniva moltiplicato per 2; anche in queste condizioni i risultati non combina-

vano: constatammo sempre una sensibile e costante diminuzione, dimostrante un aumento di diluizione della soluzione salina.

Prescindendo dal fatto che tale risultato sperimentale ci rendeva impossibile la determinazione diretta del cloridrato, che noi ci proponevamo di raggiungere a controllo delle nostre precedenti determinazioni del coefficiente di solubilità, ci faceva intuire un'altra circostanza interessante degna di per sè di più larga e speciale investigazione, e cioè che la precipitazione del cloridrato di chinina dalle soluzioni saline non sia una semplice separazione del $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl.2H_2O$, ma piuttosto una combinazione del cloridrato di chinina con una o più molecole del sale.

Del resto tale ipotesi sarebbe avvalorata da nn altro risultato sperimentale e cioè dall'innalzamento di temperatura che si osservava sempre, quando si mescolavano le soluzioni saline con quella di cloridrato di chinina.

Tanto delle soluzioni saline come di quella di cloridrato di chinina si determinava la temperatura tenendole nel ghiaccio fondente e curando che la temperatura letta nei termometri immersi nelle soluzioni permanesse almeno per un'ora costante. Fatta la miscela la temperatura s'innalzava rapidamente e di circa 3 gradi.

Poichè tale innalzamento di temperatura poteva far nascere il dubbio che fosse la risultanza di reazioni esotermiche realizzantesi per effetti d'idratazione, trattandosi di soluzioni concentrate; mediante numerose determinazioni di temperatura di tali soluzioni in esame addizionate con acqua distillata, non fu osservato mai alcuna variazione di temperatura.

Naturalmente ci riserbiamo di precisare tale circostanza con più larga parte sperimentale non ritenendoci attualmente autorizzati ad una qualsiasi conclusione definitiva in proposito.

Da tutta questa parte sperimentale, oltre l'accertamento della variazione di solubilità del cloridrato di chinina, nelle soluzioni saline prese in esame, si può ricavare un metodo pratico per la determinazione quantitativa del cloridrato di chinina. Per le soluzioni di cloruro di calcio, in cui il coefficiente di solubilità del cloridrato di chinina è inversamente proporzionale alla concentrazione, basterà una volta stabilita questa (C) conoscere il rapporto $\frac{6,43}{C}$ per ottenere la percentuale del cloridrato di chinina.

Esempio pratico: si abbia una soluzione di cloruro di calcio al titolo del 34,94 %, ed una soluzione di cloridrato di chinina al 2,95 %. Si prendano 10 cm.³ della soluzione di cloruro di calcio in una bevuta, e vi si lasci cadere la soluzione del cloridrato di chinina, messa in una buretta graduata, tenendo conto del numero dei cm.³ della soluzione di chinina consumati per ottenere nn intorbidamento permanente.

Supponiamo che siano occorsi 4,22 centimetri cubici.

Poichè nei 10 centimetri cubici di soluzione di cloruro di calcio mediante la sua densità corrispettiva, si calcola una quantità di gr. 4,22 nel volume totale, dopo l'esperienza, di cm.³ 14,22, avremo una concentrazione del 34,42 % per cui esisterà il rapporto:

$$\frac{6,43}{34,42} = 0,189$$

Quindi la percentuale del cloridrato di chinina sarà:

Calcolato: 0,189; trovato: 0,183.

Per le soluzioni di cloruro sodico, di nitrato sodico, di cloruro potassico, in cui il coefficiente di solubilità non è proporzionale alla concentrazione, il titolo di una soluzione di cloridrato di chinina potrà determinarsi col seguente metodo. Prima si dovrà determinare la concentrazione % della soluzione salina, per la quale diamo la seguente formula empirica:

$$C = \frac{(x \times x' \times x'')\,100}{10 \times x.}$$

10: è uguale al numero dei cm.³ di soluzione di cloridrato di chinina a titolo noto:

x: è uguale al numero dei cm.³ della soluzione salina.

x': è uguale alla densità corrispondente.

x'': è uguale alla concentrazione in peso della soluzione salina per 1 cm.³.

La determinazione suddetta si fa impiegando sempre 10 cm.³ della soluzione di cloridrato di chinina, sui quali si fa cadere dalla buretta la soluzione salina fino a costante intorbidamento.

Conosciuta la concentrazione della soluzione, mediante l'uso delle tavole, sarà facile conoscere il coefficiente di solubilità del cloridrato di chinina relativo ad essa, e quindi la quantità di cloridrato di chinina per cento disciolta.

Esempio:

Si abbia una soluzione di nitrato sodico al 18 % in peso, con con una densità di 1,126.

10 cm.³ della soluzione di cloridrato di chinina richiedono per l'intorbidamento permanente 0,35 centimetri cubici di nitrato di sodico. Applicando la formula generale avremo:

$$C = \frac{(0{,}35 \times 1{,}226 \times 0{,}18)\,100}{10 \times 0{,}35}$$

da cui eseguendo l'operazione si ricava: C = 0,68.

Corrispondentemente il titolo della soluzione di chinina sarà:

Calcolato: 2,9; trovato: 2.85.

Esaminando varie soluzioni di cloridrato di chinina a titolo diverso, ottenemmo i diversi valori che riuniamo nelle tavole riassuntive seguenti, In tali tavole sono raccolti i valori delle concentrazioni delle varie soluzioni saline, calcolate in base ad una formola generale, che trascriveremo appresso, ed i titoli corrispondenti delle soluzioni di cloridrato basico di chinina.

Indichiamo con A, B, e C, le tre tavole, relativamente al cloruro sodico, al nitrato sodico ed al cloruro potassico.

TAVOLA *A*.

Cloruro sodico (NaCl) al 18 %, densità 1,135, temperatura 16°.

Formula generale $\frac{(x \times 1{,}135 \times 0{,}18)100}{10 + x}$ x = N. cm.³ ClNa

Concentrazione	Titolo corrispondente del cloridrato di chinina	
	Trovato	Calcolato
$\frac{(1{,}1 \times 1{,}135 \times 0{,}18)100}{11.1} = 2{,}02$	2,6	2,9
$\frac{(1{,}2 \times 1{,}135 \times 0{,}18)100}{11{,}2} = 2{,}18$	2,26	2,49
$\frac{(1{,}4 \times 1.135 \times 0.18)100}{11{,}4} = 2{,}50$	1,94	2,17
$\frac{(1{,}5 \times 1{,}135 \times 0{,}18)100}{11{,}5} = 2{,}66$	1,83	2
$\frac{(2 \times 1{,}135 \times 0{,}18)100}{12} = 3{,}40$	1,22	1,45
$\frac{(2{,}5 \times 1{,}135 \times 0{,}18)100}{12{,}5} = 4{,}086$	0,87	0,76

Tavola *B*.

Nitrato sodico ($NaNO_3$) al 18 %, densità 1,126, temperatura 16

Formula generale $\frac{(x \times 1,126 \times 0,18)100}{10 + x}$ x = N. cm.³ NO^3Na

$\frac{(0,35 \times 1,126 \times 0,18)100}{10,35}$	= 0,68	2,85	2,9
$\frac{(0,4 \times 1,126 \times 0,18)100}{104}$	= 0,778	2,44	2,49
$\frac{(0,45 \times 1,126 \times 0,18)100}{1045}$	= 0,869	2,11	2,17
$\frac{(0,5 \times 1,126 \times 0,18)100}{105}$	= 0,965	1,96	2,00
$\frac{(0,6 \times 1,126 \times 0,18)100}{106}$	= 1,14	1,39	1,45
$\frac{(0,7 \times 1,126 \times 0,18)100}{107}$	= 1,32	1,02	1,04
$\frac{(1,1 \times 1,126 \times 0,18)100}{11,1}$	= 2,008	0,67	0,75

Tavola *C*.

Cloruro potassico (KCl) al 18 %, densità 1,121, temperatura 16°.

Formula generale $\frac{(x \times 1,126 \times 0,18)100}{10 + x}$ x = N. cm.³ KCl.

Concentrazione		Titolo corrispondente del cloridrato di chinina	
		Trovato	Calcolato
$\frac{(1.5 \times 1,126 \times 0,18)100}{10 + x}$	= 2.63	2,54	2,95
$\frac{(1,65 \times 1,126 \times 0,18)100}{1165}$	= 2,88	2,17	2,49
$\frac{(1,75 \times 1,126 \times 0,18)100}{11,75}$	= 3	1.882	2,17
$\frac{(2 \times 1,126 \times 0,18)\ 100}{12}$	= 3 36	1,720	2
$\frac{(2,6 \times 1.126 \times 0,18)100}{12\ 6}$	= 4.17	1,17	1.45
$\frac{(4,2 \times 1,126 \times 0.18)100}{14.2}$	= 5,53	0.768	0,76

Si potrà così calcolare il titolo della soluzione di cloridrato di chinina dopo conosciuta la concentrazione della soluzione salina; di-

videndo il prodotto del coefficiente di solubilità, a tale concentrazione, per la concentrazione stessa.

Così per esempio avremo se C = 0,67, ed essendo C la concentrazione ed 1,9 il prodotto di solubilità relativo: 1,9 : 0,97 = 2,85.

Per maggior semplicità riporteremo su tavole i valori trovati di questo prodotto per ciascuna soluzione salina ad una data concentrazione.

Indicheremo con α. β. γ. tali tavole, rispettivamente per le tre soluzioni di cloruro sodico, nitrato sodico, cloruro potassico.

TAVOLA α.

Cloruro sodico ($NaCl$) al 18 %, densità 1,135 a 16°.

Concentrazione	Costante relativa
2,02	5,2
2,18	4,9
2,49	4,85
2,66	4,85
3,40	4,1
4,08	3,55
8,34	2,88
9,12	2,82
11,40	2,33
13,9	2,22
15,56	2,17
17,64	1,94
19,83	1,48

TAVOLA β.

Nitrato sodico ($NaNO_3$) al 18 %, densità 1,126 a 16°.

Concentrazione	Costante relativa
0,67	1,9
0,778	1,9
0,869	1,8
0,970	1,8
1,14	1,56
1.23	1,34
2,008	1,34
3,435	1,53
3,65	1,54
9.21	2,67
11,05	2 97
13,15	2,73
19,12	2,23
25,18	2,45
31,78	2,09

TAVOLA γ.

Cloruro potassico (KCl) al 18 %₀ densità 1,1218 a 16°.

Concentrazione	Costante relativa
2,63	6,69
2,85	6,2
3	5,64
4,16	4,86
5,57	4,47
8,26	4,38
10,42	4,24
12,71	3,71
17,87	3,66
19	3,15
23,16	2,61
25,74	2,56

Un'altra conseguenza pratica di tale studio, è quella di poter svelare nel cloridrato di chinina, il cloridrato di cinconina e quello di cinconidina, con una sensibilità del 3 per cento, perchè da esperienze preliminari risulta che il coefficiente di solubilità di questi ultimi è superiore a quello del cloridrato basico di chinina; o per lo meno nelle condizioni sperimentali che stiamo per descrivere, quelli, a differenza del cloridrato di chinina, sono sempre suscettibili ad essere svelati, da una soluzione ammoniacale di una data concentrazione.

25 cm.^{3} di soluzione di cloridrato di chinina si saturavano a caldo, introducendovi, allo stato solido del nitrato sodico, si lasciava raffreddare, ed in riposo almeno 3 ore. A 5 cm.^{3} di questa soluzione filtrata, si aggiungeva 1,5 cm.^{3} di soluzione ammoniacale della densità 0,88 mescolando con precauzione senza agitare troppo forte.

Qualunque fosse stata la concentrazione della soluzione di cloridrato di chinina, non si avvertiva in tal modo alcun intorbidamento. Esperimentando nelle identiche condizioni, con soluzioni anche diluitissime, di cloridrato di cinconina e di cinconidina, si osservava sempre evidente intorbidamento. Esaminate varie e numerose soluzioni di cloridrato di chinina, cui erano state aggiunte quantità variabili dei sali su accennati, si ebbe sempre reazione positiva di una

sensibilità non inferiore al 3 $^0/_0$. Con questo saggio non si riesce però a riconoscere il cloridrato di chinidina.

N. B. — Nella parte sperimentale di tali ricerche mi fu di valido e prezioso aiuto la cooperazione assidua della Dott.sa Sig.na Elvira Pacchi.

Pisa — Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università.

Sintesi in chimica organica per mezzo della luce
VIII. Esperienze varie

Nota di E. PATERNÒ

(con la collaborazione di G. CHIEFFI e G. PERRET (¹))

Nelle memorie precedenti abbiamo principalmente studiato il comportamento di aldeidi e di chetoni rispetto agli idrocarburi grassi ed aromatici, ad acidi e ad eteri varii, mostrando l'importanza dei processi sintetici che, per l'azione della luce, si ottengono con coppie di tali sostanze.

Renderemo conto in questa memoria di altre esperienze nello stesso campo, che, se non servono a chiarire nuove vie generali di sintesi, servono a confermare ed estendere i risultati finora ottenuti. Ci occuperemo in una prossima memoria del comportamento delle sostanze azotate.

I. Aldeidi.

Nella II nota abbiamo studiato il comportamento della benzaldeide e di altre aldeidi (valerianica, anisica) con l'amilene, ed abbiamo anche accennato a tentativi compiuti col caprilene. Nella nota IV abbiamo esaminato il comportamento della benzaldeide col pentano, l'ottano, il decano, e con taluni idrocarburi aromatici. Abbiamo esteso ad altri corpi questa reazione.

1. *Aldeide ed alcool* (con G. Perret). — Fu esposto alla luce in tubo chiuso un miscuglio di gr. 90 di aldeide pura di recente preparata, con gr. 90 di alcool assoluto, e l'insolazione fu continuata dal 10 maggio al 31 dicembre 1911.

(¹) In questa e nelle note seguenti verrà indicato argomento per argomento il nome del collaboratore.

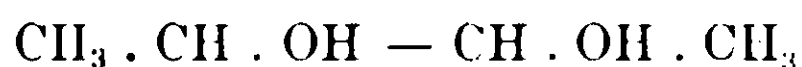
Il prodotto della reazione, incolore e trasparente, fu distillato: contiene molta aldeide ed alcool inalterati, e notevole porzione di paraldeide; però una buona parte (circa il 15 %) bolle al di sopra di 160 e sino a 190°. Non si riesce ad ottenere un prodotto a punto di ebollizione costante, ed in ogni nuova distillazione si osserva sempre la formazione di un prodotto più volatile. L'analisi di tre porzioni bollenti fra 175 e 188° ha dato:

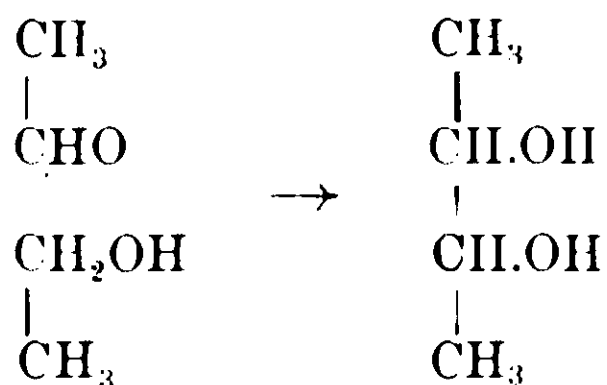
I. gr. 0,3013 fornirono gr. 0,5894 di CO_2 e gr. 0,2498 di H_2O.
II. gr. 0,2986 fornirono gr. 0,5899 di CO_2 e gr. 0,2511 di H_2O.
III. gr. 0,3086 fornirouo gr. 0,6042 di CO_2 e gr. 0,2528 di H_2O.

Cioè per 100:

	I	II	III
Carbonio. . . .	53,35	53,88	53,50
Idrogeno. . . .	9,29	9.40	9,12

Non è improbabile che questa sostanza sia il glicole

$$CH_3 . CH . OH - CH . OH . CH_3$$

formatosi per addizione dell'aldeide con l'alcool

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CHO & & CH.OH \\ & \longrightarrow & | \\ CH_2OH & & CH.OH \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

ottenuto da Eltekow [1], come liquido bollente a 183-184°, e pel quale si calcola:

Carbonio	53,3
Idrogeno	11,1

2. *Benzaldeide e chetoni.* — Come risulta dalle esperienze precedenti, la benzaldeide, che si somma così facilmente con l'amilene, non entra in combinazione con le paraffine e con gl'idrocarburi aromatici, forse perchè la velocità di trasformazione nei suoi polimeri, in questi solventi, è grandissima. Abbiamo voluto esaminare il comportamento della benzaldeide con l'acetofenone e col benzofenone. Gr. 20 di benzaldeide e gr. 40 di acetofenone furono esposti alla luce dal 12 giugno 1909 al 31 dicembre 1911. Si ha un liquido denso, di color

[1] Journal de la Société Physico-Chimique Russe, t. 14, 372.

giallo, che cede al vapor d'acqua l'eccesso dell'acetofenone, e lascia un prodotto che si rapprende in massa pel raffreddamento : esso è poco solubile nell'alcool, solubile bene in acido acetico, e precipitabile con acqua sotto forma di una polvere gialla oscura, che si fonde facilmente. Il comportamento generale di questa sostanza ci ha fatto credere che esso sia un polimero della benzaldeide.

Con il benzofenone, gr. 15 di benzaldeide e 25 di benzofenone dal 2 dicembre 1908 al 13 aprile 1909, si ebbe una sostanza solida che, raccolta alla pompa e lavata con acido acetico, sciolta in benzolo, precipitata con ligroina, e cristallizzata dall'acido acetico caldo si fonde a 235°-237°.

Due determinazioni crioscopiche, in fenolo, hanno dato:

Sostanza %	Abbass. term.	P. M.
1,48	0°,35	31 ,5
3,34	0°,72	347,0

Questi risultati rendono probabile che si tratti del trimero dell'aldeide benzoica descritto da Mascarelli [1], fusibile a 250° ed il cui peso molecolare è di 318.

3. *Aldeide salicilica ed amilene.* (con G. Perret). — Per l'esposizione alla luce l'amilene si addiziona all'aldeide benzoica, e sembra anche all'aldeide anisica. Invece con l'aldeide salicilica non ha luogo reazione come non ha luogo coi fenoli.

Gr. 20 di aldeide salicilica sciolti in un eccesso di amilene furono esposti alla luce dal 22 giugno al 31 dicembre 1911. Evaporato l'amilene, il residuo si mostrò a tutti i suoi caratteri, come aldeide salicilica pura.

4. *Aldeide paratoluica e decano.* (con G. Perret) — Poichè la velocità di polimerizzazione della benzaldeide impedisce la possibile reazione con idrocarburi, abbiamo fatto una esperienza con p. toluoaldeide. Gr. 50 di aldeide e cc. 100 di decano furono lasciati all'azione dei raggi solari dal 16 maggio al 31 dicembre 1912. Dai due prodotti, in principio completamente miscibili, si era separata una sostanza gialla, molle cristallina, in seno ad un liquido galleggiante quasi incolore, che distilla quasi tutta a 155-160°, mentre il decano (diisoamile) bolle a 159°.

Dalla sostanza solida, lavandola con etere per togliere la parte

[1] Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, anno 1906, II, p. 375.

resinosa, spremendola fra carte e cristallizzandola dall'alcool bollente, siamo riusciti ad ottenere in piccola quantità un corpo cristallizzato in aghetti, perfettamente incolori, fus. a 155-157°, che ci ha dato all'analisi:

gr. 0,2456 fornirono gr. 0,7128 di CO_2 e gr. 0,1655 di acqua, cioè °/₀:

Carbonio	79,15
Idrogeno	7,54

mentre per il pinacone toluico si calcola:

Carbonio	79,36
Idrogeno	7,44

5. *Aldeide p.toluica ed amilene* (con G. Perret) — Gr. 50 di aldeide p.toluica furono sciolti in amilene (trimetiletilene) e tenuti alla luce, in tubo chiuso, dal 16 maggio al 31 dicembre 1911. Si espelle l'amilene a b. m. ed il residuo oleoso si distilla frazionatamente. Si riesce così ad isolare una buona porzione, bollente a 250-252°, mentre le porzioni bollenti a più elevata temperatura depongono dei cristalli, che, spremuti fra carta e cristallizzati dall'alcool acquoso bollente per parecchie volte, si fondono a 156-158°.

Del prodotto principale furono fatte parecchie analisi durante la sua completa purificazione:

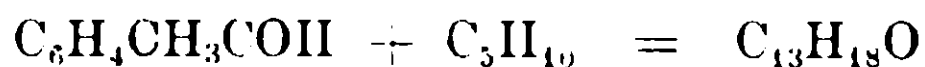
I. Una porzione bollente a 249–251° diede i seguenti risultati: gr. 0,2909 fornirono gr. 0,8685 di CO_2 e gr. 0,2506 di H_2O;

II. Frazione bollente a 250-252°: gr. 0,2301 fornirono gr. 0,7151 di CO_2 e gr. 0,1954 di H_2O.

Da questi numeri si calcola °/₀:

	I	II
Carbonio	81,42	81,91
Idrogeno	9,64	9,38

Per il prodotto di addizione dell'aldeide toluica con l'amilene

$$C_6H_4CH_3COH + C_5H_{10} = C_{13}H_{18}O$$

si calcola

Carbonio	82,10
Idrogeno	9,47

Fu determinato il peso specifico delle due porzioni analizzate di questo composto, e si ebbe:

Porzione bollente a 249-251°

a 0°	= 0,9714
9°,2	= 0,9646
38°,6	= 0,9424
100°,24	= 0,8955

Porzione bollente a 251-254°

a 0°	= 0,9736
11°	= 0,9653
38°,6	= 0,9445
100°,3	= 0,8978

L'indice di rifrazione per la linea del sodio fu trovato uguale ad 1,5081 alla temperatura di 17°,2.

Per il p. m. determinato col metodo crioscopico in soluzione nel benzolo (p. di cong. = 5°,40) si ebbero i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbass.	P. m. K = 51
0,827	0°,23	183,8
1,791	0°,50	182,7
4,257	1°,15	188,8

Per il composto indicato il p. m. è 190.

Resta così confermato che l'amilene, sotto l'azione dei raggi solari, si somma alle aldeidi aromatiche (benzoica, anisica, toluica) quando non contengano anche l'ossidrile fenico (aldeide salicilica).

Una combustione della sostanza fus. a 156-158° ha dato:

Gr. 0,2186 fornirono gr. 0,6376 di CO_2 e gr. 0,1506 di acqua, cioè %:

Carbonio	79,47
Idrogeno	7,70

che conducono alla formola $C_{16}H_{18}O_2$ dell'idrotoluilide, per la quale si calcola

Carbonio	79,34
Idrogeno	7,44

La piccola solubilità del prodotto nel benzolo non ci ha permesso di determinarne il peso molecolare.

6. *Acetone con amilene, acido acetico ed acido butirrico* — 200 gr. di acetone dal bisolfito furono esposti alla luce con gr. 150 di amilene dal 13 maggio al 31 dicembre 1911. La maggior parte del pro-

dotto resta inalterato, ed alla distillazione frazionata si ottiene una parte che passa fra 140° e 160°, che contiene soltanto composti metilici e polimeri dell'amilene difficili a separarsi.

Con l'acido acetico, e con l'acido butirrico, la maggior parte dei prodotti restano inalterati, e si formano solo piccole quantità di prodotti di condensazione dell'acetone.

7. *Acetofenone ed alcool benzoico.* (con G. Perret) — Gr. 50 di acetofenone e 50 di alcool benzoico furono sottoposti all'azione della luce dal 10 maggio al 31 dicembre 1911. Si ha un liquido denso, con fluorescenza verde, dal quale, per distillazione con vapor d'acqua, viene trasportata una certa quantità (circa 20 gr.) di acetofenone inalterato, riconosciuto al punto di ebollizione e ad altri caratteri. Resta nel pallone un olio denso, chiaro, solubile in alcool; l'etere di petrolio (4-5 vol.) precipita dalla soluzione alcoolica un olio giallo pallido. Sottoposto a distillazione passa per la maggior parte a 300°-350°, e lascia un residuo che si carbonizza.

Questa sostanza, con fosforo ad acido iodidrico secondo le indicazioni di Claus, fornisce un idrocarburo bollente a 273°-275°, che diede all'analisi numeri che conducono alla formola $C_{15}H_{16}$.

Gr. 0,2238 fornirono gr. 0,7511 di CO_2 e gr. 0,1631 di H_2O.

Si deduce:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{16}$
Carbonio	91,53	91,84
Idrogeno	8,15	8,16

Questo idrocarburo è evidentemente $\alpha\beta$-difenilpropano che bolle a 277-280° secondo Shukowski (1), a 280-282° secondo Krömer, Spilker e Eberhardt (2).

La sostanza primitiva, sottoposta all'analisi, ha dato risultati che conducono alla formola $C_{15}H_{16}O_2$. Infatti:

Gr. 0,2445 fornirono gr. 0,7226 di CO_2 e gr. 0,1491 di H_2O donde:

	Trovato	Calcolato
Carbonio	80,60	78,95
Idrogeno	6,82	7,02

Si tratta adunque dell'$\alpha\beta$-difenilpropan-glicole.

Questo glicole è stato ottenuto da Tiffeneau e Dorlencourt (3), i

(1) Journal de la Societé Physico-chimique Russe, t. 27, p. 298.
(2) Berichte, t. XXIII, p. 3274, 1890.
(3) Annales, [8], t. 16, p. 252, 1909.

quali ne prepararono l'ossima ed il carbazone. Noi non siamo riusciti od ottenere l'ossima; abbiamo però preparato il carbazone. Gr. 5,5 della sostanza furono sciolti in alcool, e vi si aggiunsero gr. 3,5 di cloridrato di semicarbazide e gr. 3,5 di acetato sodico; si rapprese tutto in una massa cristallina che, raccolta sopra un filtro, si lavò con acqua fredda, e si cristallizzò dall'acqua bollente, nella quale resta indisciolta una parte oleosa, molle. Purificata per ulteriore cristallizzazione dall'alcool, si ottiene in belli aghetti fusibili a 200°, mentre i cennati autori l'hanno ottenuto fusibile a 192°.

All'analisi questo carbazone ci ha dato:

I. gr. 0,2223 fornirono gr. 0,4970 di CO_2 e gr. 0,1220 di H_2O;
II. gr. 0,2146 » gr. 0,4833 » gr. 0,1262 »
III. gr. 0,2240 » cc. 45 di azoto ($t = 15^0$; $p = 758$)
IV. gr. 0,1267 » cc. 26,2 » ($t = 15^0$; $p = 760$)

Cioè %:

	I	II	III	IV
Carbonio	60,97	61,48	—	—
Idrogeno	6,14	6,22	—	—
Azoto	—	—	23,36	24,10

Questi risultati non si accordano con la formola del carbazone del glicole per il quale si calcola

Carbonio	71,90
Idrogeno	6,46
Azoto	15,90

e conducono invece alla formola del semicarbazone dell'acetofenone che richiede

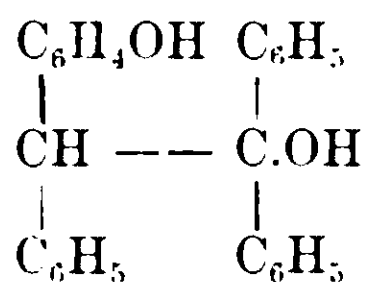
Carbonio	61,0
Idrogeno	6,2
Azoto	23,7

e che si fonde a 198-200°. [1], Tiffeneau e Dorlencourt non avevano analizzato il loro prodotto e perciò era loro sfuggito il fatto che la carbazide scinde il glicol nei suoi componenti.

8. *Aldeide anisica e toluene* — Non ci fu possibile di estrarre che un poco d'idroanisoino.

[1] Berichte, t. XXXIV, p. 4301.

9. *Fenolbenzilato e benzofenone* — Si sperava di ottenere il composto

$$\begin{array}{ll} C_6H_4OH & C_6H_5 \\ | & | \\ CH \text{ --- } & C.OH \\ | & | \\ C_6H_5 & C_6H_5 \end{array}$$

ma dai prodotti della reazione abbiamo potuto isolare soltanto del benzopinacone.

10. *Acido ossalico ed amilene.* — In considerazione della facilità con cui l'amilene si combina all'acido solforico, abbiamo esposto acido ossalico ed amilene alla luce dal 27 giugno al 30 luglio 1911, ma si ebbero soltanto tracce dei polimeri dell'amilene.

11. *Benzile, decano ed amilene.* — Sembra che il benzile con questi idrocarburi reagisca, ma i composti che si formano sono di difficilissima purificazione. Con l'amilene si ottiene una resina pastosa che sembra costituita da cristalli liquidi, poco maneggiabili: per distillazione nel vuoto si ebbe un liquido denso che fu analizzato.

Gr. 0,2850 diedero gr. 0,8376 di CO_2 e 0,2205 di H_2O

Gr. 0,2820 » gr. 0,8296 » 0,1934 »

cioè $^0/_0$

Carbonio	80,15	80,21
Idrogeno	8,65	7,67.

Per un composto di benzile con amilene si calcola

Carbonio	81,1
Idrogeno	7,14.

12. *Saligenina e benzofenone.* — Non potemmo isolare che del benzopinacone, mischiato ai due prodotti inalterati.

13. *Saligenina ed acetofenone* (con G. Perret). — Gr. 20 di saligenina e gr. 30 di acetofenone furono esposti alla luce dal 13 maggio alla fine di dicembre del 1912. Si ha un liquido dal quale col vapor d'acqua si trasporta l'acetofenone inalterato, mentre nel pallone resta una resina e pel raffreddamento si separano dall'acqua delle belle lamine bianche, che non colorano i sali di ferro e non sono perciò saligenina. Purificata per nuova cristallizzazione dall'acqua bollente questa sostanza si fonde a 120-122°; è solubilissima in alcool e si colora in rosso con acido solforico. Una combustione ha dato:

Gr. 0,1987 fornirono gr. 0.5341 di CO_2 e gr. 0,1217 di H_2O; cioè $^0/_0$:

Carbonio	73,31
Idrogeno	6,85

Noi crediamo, nonostante la differenza nell'idrogeno, che questa sostanza sia identica al saliretone $C_{14}H_{12}O_3$ ottenuto da Giacosa [1], fusibile a 121° e pel quale si calcola

Carbonio	73,7
Idrogeno	5,3

Ne abbiamo tentato una determinazione di peso molecolare nel benzolo; però la soluzione all' 1,5 $^0/_0$ sembra già satura, onde conserviamo dubbi sulla esattezza delle determinazioni che conducono ad un peso molecolare fra 230 e 240. Pel saliretone si calcola 228.

14. *Saligenina ed amilene.* — Non ci è riuscito di ottenere il prodotto di addizione. Anche in questo caso, come con l'aldeide salicilica, sembra che la presenza dell'ossidrile fenico non sia favorevole alla reazione.

15. *Desossibenzoina ed alcool.* — Gr. 5 di desossibenzoina e gr. 20 di alcool furono esposti alla luce dall'11 maggio al 31 dicembre 1912. Si ottiene una massa bianca e l'alcool è appena colorato in gialliccio. Si raccoglie la sostanza cristallina, e si svapora l'alcool a b. m. Si ha un residuo che, cristallizzato dall'acqua bollente, oltre ad un poco di resina, dà dei cristallini che è facile riconoscere per acido benzoico.

La parte solida, allo stato grezzo, si fonde a 160-162°; cristallizzata dall'alcool bollente si depone in laminette fusibili a 209–211° e l'alcool svaporato lascia un residuo che è parzialmente solubile in carbonato sodico. La parte disciolta fu riconosciuta per acido benzoico, quella indisciolta si fonde a 159-162°, e cristallizzata dall'alcool a 161-163°.

I due prodotti analizzati diedero i seguenti risultati.

Sostanza fus. a 210-211°. Gr. 0,2045 fornirono gr. 0,6385 di CO_2 e gr. 0,1203 di H_2O;

Sostanza fus. a 161-163°. Gr, 0.2541 fornirono gr. 0,7912 di CO_2 e 0,1495 di H_2O.

(1) Journal für Prak. Chemie, N. F, t. XXI, p. 221.

Onde %:

Carbonio	85.15	84,92
Idrogeno	6,58	6,54

che conducono alla formola del desossibenzoinpinacone $C_{28}H_{26}O_2$ per la quale si calcola %:

Carbonio	85,27
Idrogeno	6,59

Si sono adunque formati i due pinaconi del desossibenzoino, dei quali quello α, ottenuto da Limpricht e Schwancrt [1] si fonde a 213°, e quello β, isolato da Blank [2], a 172°.

16. *Dessobenzoina e toluene.* — Gr. 15 di desossibenzoina e gr. 15 di toluene furono lasciati alla luce solare dagli 11 di maggio al 31 dicembre 1912. Si rinviene nel tubo un poco di sostanza solida. Dalla parte liquida del prodotto della reazione si elimina il toluene che non reagì, per distillazione col vapor d'acqua, e il residuo si fa bollire con acqua che trasporta dell'acido benzoico, e lascia una resina. La parte solida, trattata con acqua bollente, lascia una parte indisciolta, che, purificata per cristallizzazione dall'alcool, si fonde a 208-211° ed è desossibenzoinpinacone identico a quello precedente, perchè il punto di fusione del miscuglio dei due corpi non è alterato.

Dell'acido benzoico fu fatta l'analisi. Infatti gr. 0,2070 fornirono gr. 0.5217 di CO_2 e gr. 0.0958 di H_2O.

	Trovato	Calcolato
Carbonio	68,73	68,8
Idrogeno	5,14	4,9

17. *Desossibenzoina ed etilbenzolo.* — Si forma del desossibenzoinpinacone fus. a 213° ed un'altra sostanza che cristallizza in magnifici aghi dall'acqua bollente, oltre ad una resina.

18. *Desossibenzoina ed acido fenilacetico.* — Sembra si formi un acido complesso, ma non siamo riusciti a purificarlo.

19. *Xantone ed amilene.* — Dopo esserci accertati che l'alcool non reagisce sullo xantone anche dopo 6 mesi di esposizione della soluzione alla luce, abbiamo voluto esaminare il comportamento con amilene, e, poichè lo xantone nell'amilene non si scioglie, abbiamo aggiunto il cloroformio come veicolo comune.

(1) Annalen, t. 155, p. 60.
(2) Annalen, t. 248, p. 9.

Gr. 5 di xantone, gr. 25 di amilene e gr. 100 di cloroformio furono esposti alla luce per circa 14 mesi, cioè dal 23 ottobre 1910 al 31 dicembre 1911. Si erano separati dei piccoli aghi quasi neri a riflesso metallico, insolubili nell'alcool e nell'etere. La soluzione, eliminato l'amilene ed il cloroformio, che scioglie lo xantone, lascia un residuo dal quale per cristallizzazione dall'alcool e da un miscuglio di alcool e cloroformio, si ottiene una sostanza in aghi rosso arancio oscuro, fus. a 190-192°.

Gr. 0,1648 di tale sostanza fornirono all'analisi gr. 0,5222 di CO_2 e gr. 0,0716 di H_2O. Cioè %:

Carbonio	86,42
Idrogeno	4,82

mentre per lo xantone $C_{13}H_8O_2$ si calcola:

Carbonio	73,6
Idrogeno	3,8

La composizione della nuova sostanza si avvicina alla formola $C_{13}H_8O$ per la quale si calcola:

Carbonio	86,66
Idrogeno	4,44

Abbiamo esposto alla luce una soluzione di xantone in cloroformio, e lo xantone con alcool e con benzolo; ma la maggior parte del prodotto resta inalterato.

20. *Piperonalio con toluolo ed acetofenone* (con G. Perret). — Esponendo alla luce una soluzione di gr. 50 di piperonalio in gr. 160 di toluolo dal giugno al dicembre 1912, la soluzione si colora in giallo e depone tracce di una resina. Il contenuto del tubo si distilla col vapor d'acqua che trasporta il toluene inalterato, e lascia un residuo resinoso giallo oscuro, solubile in gran parte nell'etere. Il residuo etereo, trattato con benzolo, scioglie tutta la resina bruna, e lascia dei cristalli incolori, che, purificati per cristallizzazione dall'acqua bollente, si fondono a 226-228°.

La medesima sostanza si ottiene dal trattamento nelle stesse condizioni del piperonalio con acetofenone, e la identità è stata confermata dal fatto che un miscuglio dei due prodotti di origine diversa si fonde alla stessa temperatura delle sostanze isolate.

Una combustione ha dato:

Gr. 0,1369 fornirono gr. 0,2956 di CO_2 e gr. 0,0538 di H_2O, cioè %:

Carbonio	58,85
Idrogeno	4,39

Ho sospettato che questo prodotto potesse essere il pinacone del piperonalio; ma, oltre a non averne la composizione, la piperoina e l'isopiperoina ottenute da Fittig e Remsen [1] si fondono a 202° ed a 135°.

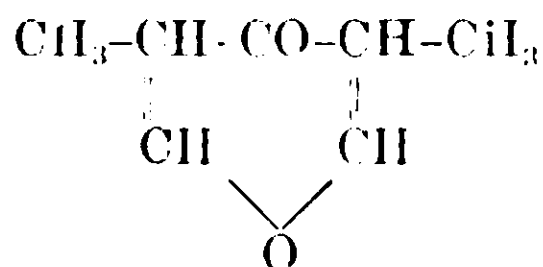
21. *Dimetilpirone* (con G. Chieffi). — Del comportamento del dimetilpirone alla luce ci siamo già occupati in una comunicazione fatta alla Società Chimica Italiana nella seduta del 26 dicembre 1909 [2].

La nostra prima esperienza fu fatta esponendo all'azione della luce, dal 31 luglio a tutto agosto 1909, gr. 10 di dimetilpirone con gr. 40 di amilene. Quantunque non si abbia soluzione, pure si osserva ad occhio che il prodotto ha subito una trasformazione, ed infatti, raccolto sopra un filtro, si fonde fra 130 e 180°. Si fa bollire con acqua che scioglie il dimetilpirone inalterato, e lascia un residuo che allo stato grezzo, si fonde fra 270 e 280°. Questa sostanza è pochissimo solubile in tutti i solventi, nell'acido acetico e nello xilene bollenti se ne scioglie pochissimo, un poco di più nel fenolo bollente; e si ha da questi tre solventi fus. a 183°, ma comincia a rammollirsi alcuni gradi prima: per lo scaldamento ulteriore si sublima in parte. Questa sostanza, disseccata nel vuoto sopra acido solforico e potassa, ha dato all'analisi:

Gr. 0,2892 fornirono gr. 0,7200 di CO_2 e gr. 0,1690 di H_2O, ossia %:

Carbonio	67,8
Idrogeno	6,49

Questi risultati corrispondono alla composizione del dimetilpirone

$$
\begin{array}{c}
CH_3\text{–}CH\cdot CO\text{–}CH\text{–}CH_3 \\
\vdots \qquad\quad | \\
CH \qquad CH \\
\diagdown \diagup \\
O
\end{array}
$$

[1] Annalen, vol. 159, p. 130.

[2] Rendiconti, serie 2, t. I, 1909, p. 301.

per la quale si calcola

Carbonio	67,8
Idrogeno	6,4

Abbiamo determinato il peso molecolare di questa sostanza, crioscopicamente, adoperando fenolo fusibile a 40°,62 come solvente, ed abbiamo ottenuto i seguenti risultati:

Concentr.	Abbass. termom.	P. m. per K = 75
0,69	0,°21	247,5
2,98	0,92	243,0

Per un dimero del dimetilpirone si calcola 248.

Da altre esperienze risulta che la polimerizzazione, per azione della luce del dimetilpirone, ha pure luogo quando si espone solo ai raggi solari, non ha luogo in soluzione alcoolica, ed in soluzione acquosa si polimerizza in piccola parte. Evidentemente coi solventi il dimetilpirone forma dei composti, anche labilissimi, che ne impediscono la polimerizzazione, come non si polimerizza il cloralio in soluzione nell'acqua e nell'alcool, perchè forma idrato ed alcoolato.

22. *Pirone.* — Risultati certamente più importanti e promettenti ho ottenuto col pirone.

Tutto il pirone adoperato nelle esperienze del 1909 ed in quelle più recenti lo debbo alla cortesia del collega Prof. Peratoner, al quale sono lieto di poter rivolgere pubblico ringraziamanto.

Le esperienze che ho fatto sono state tre. Pirone in sospensione nell'amilene, pirone in soluzione nell'acqua, pirone solo. Dirò subito che la soluzione acquosa del pirone non si altera sensibilmente per l'azione dei raggi solari; mentre che il pirone solo o quello con l'amilene si colorano rapidamente e si trasformano in una sostanza amorfa, di color rosso ruggine, insolubile o quasi nell'acqua ed in tutti i solventi organici, infusibile, con l'apparenza di pellicole vegetali, compressibile, ma purtuttavia friabile: per lo scaldamento in tubo chiuso svolge un odore empireunatico simile a quello della carta che brucia, sulla lamina di platino brucia facilmente. Si scioglie in acido solforico ed in acido nitrico, e non si precipita da queste soluzioni con l'acqua.

Una combustione fatta con la sostanza disseccata sopra acido solforico ha dato:

I. gr. 0,1781 di sostanza fornirono gr. 0,4032 di CO_2 e gr. 0,0728 di H_2O.

La sostanza disseccata a 100° ha dato:

II. gr. 0,1973 fornirono gr. 0,4560 di CO_2 e gr. 0,0812 di H_2O.

Cioè %:

	I	II	Media
Carbonio	61,74	63,03	62,38
Idrogeno	4,57	4,60	4,58

Per la formola del pirone si calcola:

Carbonio	62,5
Idrogeno	4,2

Onde non mi sembra dubbio che si tratti di un polimero del pirone.

Il fatto che il pirone ha la composizione di un idrato di carbonio, e l'apparenza della sostanza tanto simile a taluni pentosani, ha attirato la mia attenzione e mi ha condotto ad osservare che questa sostanza ha appunto le reazioni dei pentosani, reazioni che presenta anche il pirone puro; ecco le differenze che ho potuto constatare adoperando floroglucina, orcina e naftoresorcina.

L'arabinosio dà con la fluoroglucina reazione rosea; la stessa reazione, ma con colore più vivo, fornisce il pirone, ed un poco meno vivo il polimero.

Con l'orcina l'arabinosio dà colorazione verde violacea; il pirone ed il suo polimero colorazione rosso aranciata, che passa al verdastro.

Con la naftoresorcina l'arabinosio dà colorazione bleu violacea e formazione di un precipitato, il pirone ed il polimero colorazione bleu intensa (meno col polimero) e precipitato.

Debbo finalmente notare che non è stato possibile dal polimero del pirone fare una determinazione di furfurolo, come si usa pei pentosani; si è avuto reazione negativa.

Essendo la formola del pirone $C_5H_4O_2$ il suo polimero, per quanto simile ai pentosani, deve considerarsi, per la composizione come un prodotto di disidratazione di essi.

Questo studio merita di essere continuato.

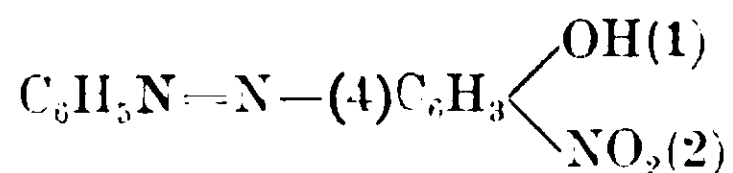
Roma — Istituto chimico della R. Università.

Sull'azione dell'acido nitrico sugli ossiazocomposti

Nota di G. CHARRIER e G. FERRERI

Numerosi sono i lavori, che si incontrano nella letteratura trattanti quest' argomento. Tschirwinsky (1) ottenne dal fenilazo-p-fenol (p-ossiazobenzol) con acido nitrico concentrato 2-4-6-trinitrofenol. O. Wallach e L. Kiepenheuer (2) e R. Bohn e Heumann (3) facendo agire l'acido nitrico di densità 1,20 sul fenilazo-p-fenol ottennero pure decomposizione dell'ossiazocomposto, con formazione però non di acido picrico, ma di 2-4-dinitrofenol.

Zincke e Rathgen (4), facendo agire l'acido nitrico di densità 1,40 sul fenilazo-β-naftol, e sull'o- e p-tolilazo-β-naftol, sciolti in acido acetico, isolarono l'1-6-dinitro-β-naftol. Nölting (5), riprendendo lo studio dell'azione dell'acido nitrico sul fenilazo-p-fenol, potè evitare, operando in soluzione in acido solforico concentrato, la decomposizione dell'ossiazo-composto ottenendo p-nitrofenilazo-p-fenol e 2-4-dinitro-fenilazo-p-fenol. Meldola e Morgan (6) con acido nitrico di densità 1,42 prepararono dagli eteri etilici del fenilazo-β-naftol e del fenilazo-α-naftol gli eteri etilici rispettivamente dell'1-6-dinitro-β-naftol e di un dinitro-α-naftol. I. T. Hewitt (7) trattando il fenilazo-p-fenol con acido nitrico diluito e moderando opportunamente la temperatura, ottenne invece del p-nitrofenilazo-p-fenol $O_2N-(4)C_6H_4(1)N=N(1)C_6H_4(4)OH$, il fenilazo-o-nitro-p-fenol

$$C_6H_5N=N-(4)C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH(1)\\NO_2(2)\end{matrix}\right.$$

Hewitt e Auld (8) dal fenilazo-β-naftol coll'acido nitrico di densità 1,15 ottennero una miscela di p-nitrofenilazo-β-naftol e di 1-6-dinitro-2-naftol, nel rapporto di circa un quinto del primo composto per quattro quinti del secondo.

(1) B., *6*, 560 (1873).
(2) B., *14*, 2618 (1881).
(3) B., *15*, 3038 (1882) Vedi anche R. Bohn e Heumann B. 17,272 (1884), e H. Andreae B. 13, 819 (1880) e Journ. für prakt. Chem., [2] 21, 318 (1880).
(4) B., *19*, 2484 (1886).
(5) B., *20*, 2997 (1887).
(6) Journ. of Chem. Soc., *55*, 608 (1889).
(7) Journ. of Chem. Soc., *77*, 99 (1900).
(8) Journ. of Chem. Soc., *81*, 1203 (1902).

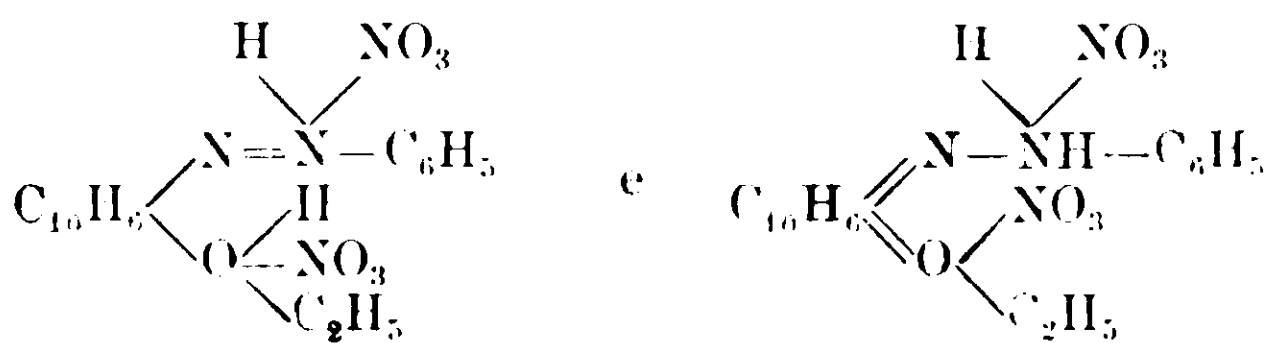
Le ricerche che abbiamo brevemente accennate non tennero generalmente conto di una parte della molecola dell'ossiazo-composto, che veniva scissa dall'acido nitrico; per esempio si ottenevano dal fenilazo-p-fenol $C_6H_5N=N-C_6H_4OH$ e dal fenilazo-β-naftol$C_6H_5N=N-C_{10}H_6-OH$ dinitrofenol e dinitronaftol, ma il gruppo $-N=N-C_6H_5$, che doveva necesssariamente venir sostituito dal nitrogruppo, non veniva seguito nelle sue trasformazioni.

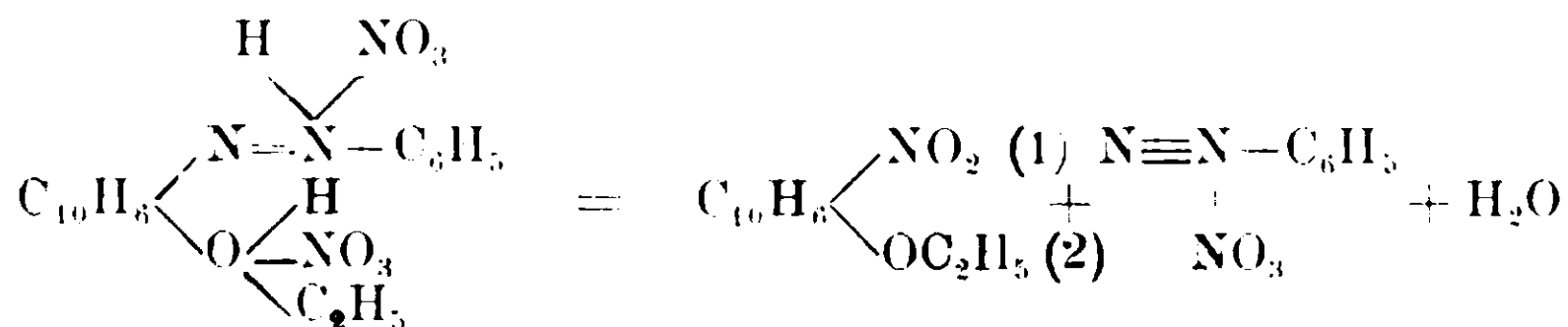
O. Schmidt [1] fu il primo a mettere in evidenza che l'acido nitrico agendo sugli ossiazocomposti dava origine da un lato ad un nitrofenol e dall'altro a nitrato di un diazonio.

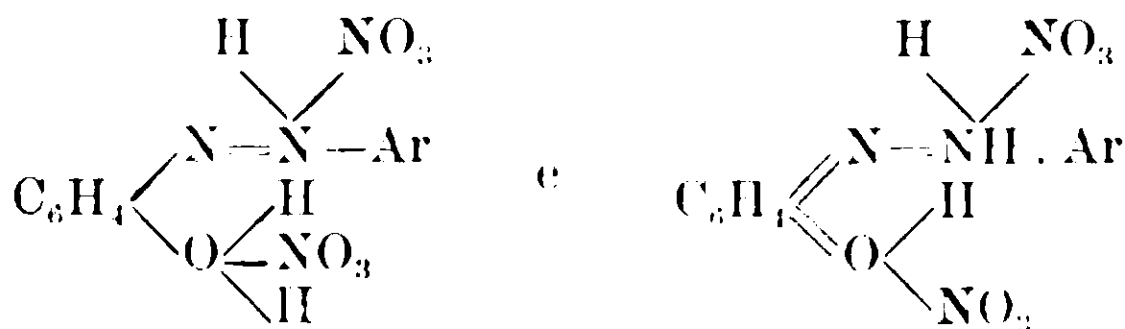
L'acido nitrico fumante, impiegato nelle condizioni indicate dallo Schmidt senza alcuna diluizione è capace di dare spiacevoli reazioni secondarie, con profonda decomposizione degli ossiazocomposti che si trattano, come lamenta lo stesso autore, che si vide costretto a dare della reazione soltanto alcuni esempi appositamente scelti. Lo Schmidt spiega l'azione dell'acido nitrico, ammettendo per addizione di un atomo di ossigeno la formazione intermedia di un ossiazossicomposto, il quale si scinderebbe poi reagendo con una molecola di acido nitrico e con due di ipoazotide nel sale di diazonio e nel nitrofenolo. Questa ipotesi, basata sull'azione del permanganato potassico sull'o-e p-ossiazossibenzol, che dà luogo ad iso-diazobenzol, osservata da Bamberger [2] e sul fatto che l'acido cromico e permanganico danno, sciolti in acido acetico, formazione di diazosali cogli ossiazocomposti, va ora messa da parte, come già abbiamo altrove accennato, dopo quanto abbiamo trovato sul comportamento dei nitrati degli eteri degli arilazo-β-naftoli [3]. La decomposizione, che abbiamo chiamato *diazoscissione*, di questi interessanti composti e l'esistenza e la decomposizione analoga, con formazione di nitrati di diazonio, dei nitrati di ossiazocomposti (orto - e para - derivati sia della serie benzenica che della naftalinica), che stiamo ora attivamente studiando ci permettono con tutta sicurezza di escludere che l'azione dell'acido nitrico sugli ossiazocomposti avvenga in parte per ossidazione, ma invece dobbiamo considerare sempre come reazione pri-

(1) B., 38, 3201, 4022 (1905).
(2) B., 33, 1957 (1900).
(3) Sul meccanismo di formazione e di scissione degli ossiazocomposti *43*, II, 148 (1913). Eterificazione di o-ossiazocomposti. Nota III e IV. G., *43*, II, 211, 227. (1913).

maria la formazione del nitrato dell'ossiazocomposto e la decomposizione di questo, decomposizione che avviene sempre con sostituzione dell'azogruppo col nitrogruppo. L'acido nitrico poi, a seconda delle condizioni di temperatura e di concentrazione in cui agisce e secondo la natura dell'ossiazocomposto trattato, potrà esercitare le sue azioni nitrante e ossidante in grado più o meno intenso. È noto [1], per esempio, che l'etere etilico del fenilazo-β-naftol può reagire con due molecole di acido nitrico per dare il nitrato, a cui si possono ascrivere una delle due formole tautomere seguenti:

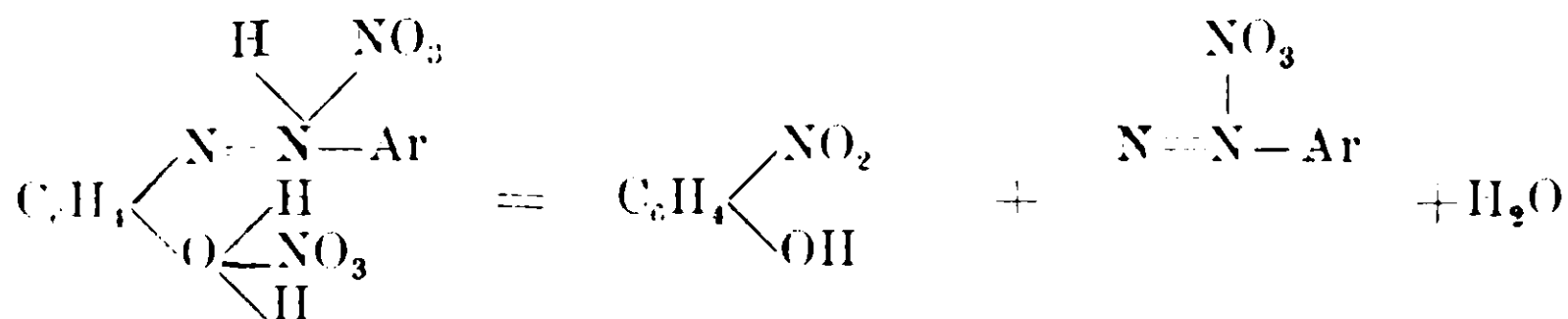
$$C_{10}H_6\begin{cases} N{=}\overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}-C_6H_5 \\ O\overset{H}{\underset{C_2H_5}{\lt}}NO_3 \end{cases} \quad e \quad C_{10}H_6\begin{cases} N-\overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}H-C_6H_5 \\ O\overset{NO_3}{\underset{C_2H_5}{\lt}} \end{cases}$$

Con qualsivoglia delle due formole si può agevolmente interpretare la reazione che avviene per azione del calore, e che, per esempio, colla formola azoica è la seguente:

$$C_{10}H_6\begin{cases} N{=}\overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}-C_6H_5 \\ O\overset{H}{\underset{C_2H_5}{\lt}}NO_3 \end{cases} = C_{10}H_6\begin{cases} NO_2\ (1) \\ OC_2H_5\ (2) \end{cases} + \begin{matrix} N\equiv N-C_6H_5 \\ \vdots \\ NO_3 \end{matrix} + H_2O$$

Ora si deve ammettere, e ciò verrà ancora confermato quando pubblicheremo i nostri lavori che metteranno in luce l'esistenza e il comportamento analogo dei nitrati degli ossiazocomposti, che con tutti gli ossiazocomposti l'acido nitrico si addizioni per dare i nitrati, ai quali si possono attribuire tra le altre le due formole generali tautomere.

$$C_6H_4\begin{cases} N{=}\overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}-Ar \\ O\overset{H}{\underset{H}{\lt}}NO_3 \end{cases} \quad e \quad C_6H_4\begin{cases} N-\overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}H\,.\,Ar \\ O\overset{H}{\underset{NO_3}{\lt}} \end{cases}$$

Questi nitrati, poi, decomponendosi secondo un'equazione analoga a quella scritta sopra pel nitrato dell'etere etilico del fenilazo-

[1] Sul meccanismo di formazione e di scissione degli ossiazocomposti G., *43*, II, 148 (1913). Eterificazione di ossiazocomposti Nota III G., *43*, II, 211 (1913).

β-naftol, danno da un lato un nitrofenol, dall'altro nitrato di un diazonio secondo lo schema generale seguente:

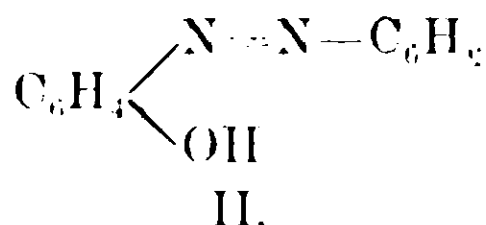
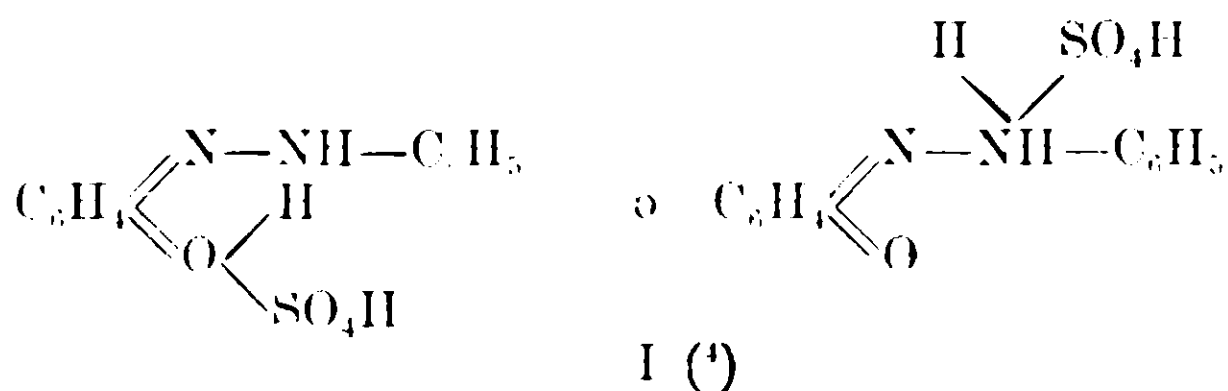
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N{=}N(H)(NO_3){-}Ar \\ O(H)(NO_3) \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NO_2 \\ OH \end{matrix}\right. + N{\equiv}N(NO_3){-}Ar + H_2O$$

Operando in presenza di un eccesso di acido nitrico, come è il caso trattato nella presente nota, possono avvenire nitrazioni del nitrato dell'ossiazocomposto prima che avvenga scissione di esso e allora si otterranno per esempio, nel caso del fenilazo-p-fenol e del fenilazo-β-naftol con acido nitrico 1,40, nitrati di un nitroarildiazonio, inoltre il nitrofenol risultante potrà venir nitrato ulteriormente, ma ciò non muta affatto il meccanismo generale della reazione, che è quello fondato sulla formazione del nitrato dell'ossiazocomposto e sulla susseguente decomposizione di questo.

È noto che la formula chinonica attribuita ai sali degli ossiazocomposti, lasciando da parte i metodi fisici, è appoggiata validamente dal fatto osservato da Hewitt [1] e messo in vera luce da K. Auwers [2], che mentre per azione dell'acido nitrico sul fenilazo-p-fenol in soluzione solforica si forma soltanto p-nitrofenilazo-p-fenol [3], agendo direttamente l'acido nitrico sul fenilazo-p-tenol forma fenilazo-o-nitrofenol, poichè si ammette che nel primo caso, in presenza cioè di acido solforico, l'acido nitrico agendo sul solfato dell'ossiazocomposio (I) sostituisca più facilmente

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N{-}NH{-}C_6H_5 \\ O(H)(SO_4H) \end{matrix}\right. \quad o \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N{-}NH(H)(SO_4H){-}C_6H_5 \\ O \end{matrix}\right.$$

I [4]

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N{=}N{-}C_6H_5 \\ OH \end{matrix}\right.$$

II.

(1) Journ. of Chem. Soc., *77*, 99,810 (1900): Armstrong, Proc. Chem. Soc., *15*, 243 (1899); *16*, 158 (1900).

(2) B., *33*, 1302 (1900).

(3) Vedi anche Nölting, B., *20*, 2997 (1887).

(4) Sia che si consideri il solfato del fenilazo-p-fenol come sale di ossonio o come sale di ammonio.

un atomo di idrogeno del nucleo aromatico, che invece uno del nucleo chinonico, mentre nel secondo il nitrogruppo vada a sostituire più naturalmente un atomo di idrogeno del nucleo benzolico ossidrilato essendo l'ossiazocomposto nella forma azoica (II).

Ora, facendo astrazione da altre considerazioni specialmente spettrochimiche sulla struttura degli ossiazocomposti, ci pare che il fatto dell'esistenza e del comportamento dei nitrati renda insostenibile questa interpretazione del diverso comportamento dell'acido nitrico sul fenilazo-p-fenol, poichè in un caso esso agisce sul solfato dell'ossiazocomposto e nell'altro sul nitrato, che dovrebbero avere analoga struttura e comportarsi quindi nello stesso modo.

Nella presente Nota descriviamo alcune prove intraprese lo scorso anno sull'azione dell'acido nitrico a concentrazioni diverse sugli ossiazocomposti, e crediamo dopo quanto è stato trovato su quest'argomento che l'azione dell'acido nitrico in soluzione sugli ossiazocomposti non presenti più grande interesse, essendo stabilito l'andamento generale della reazione dal comportamento dei nitrati, e d'altra parte nelle reazioni secondarie agendo l'acido nitrico caso per caso secondo le leggi generali della nitrazione e a seconda della sua concentrazione e temperatura.

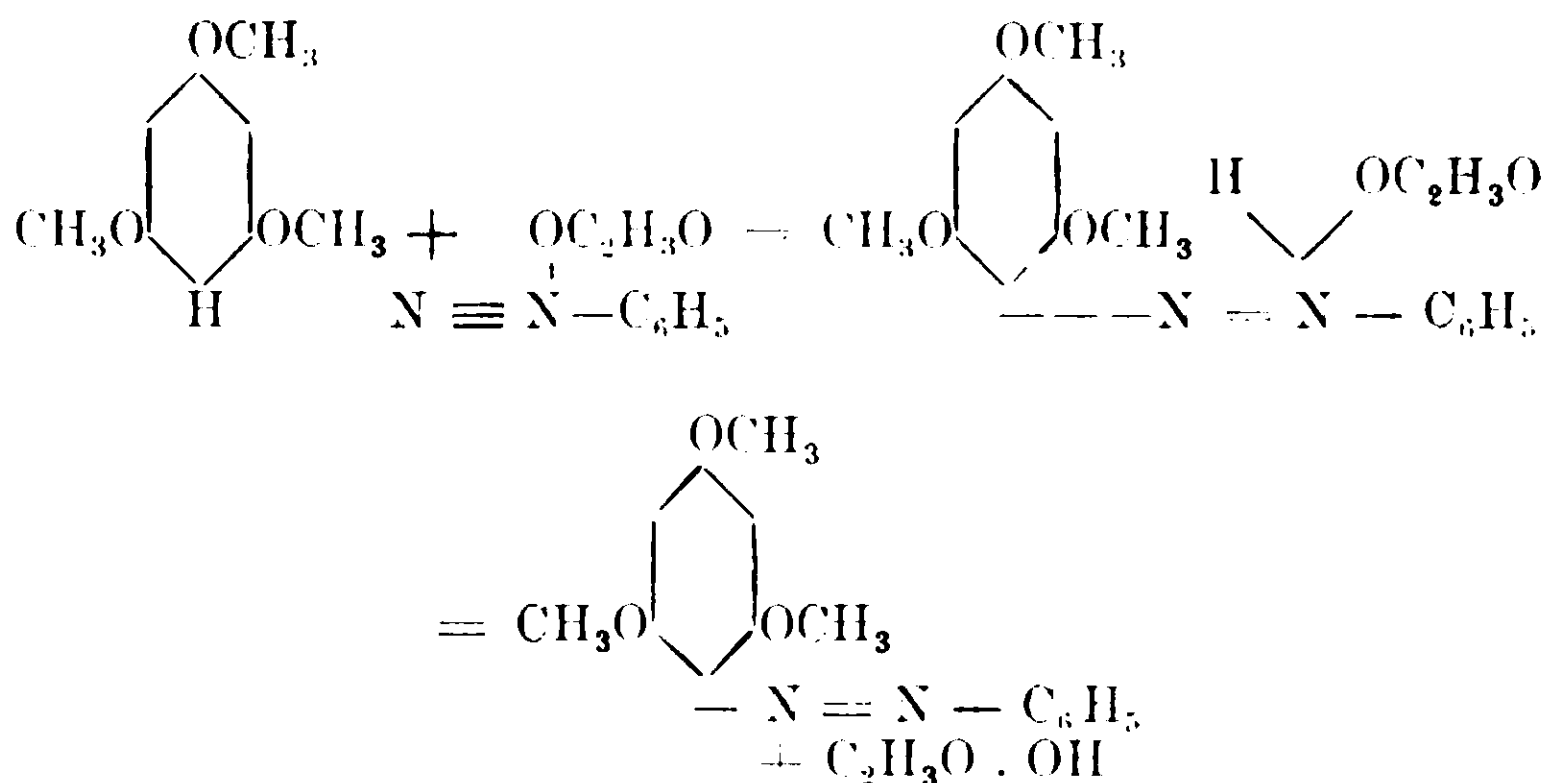
Dai risultati delle nostre esperienze si può dedurre però questa osservazione generale che l'acido nitrico agendo sugli ossiazocomposti a diverse concentrazioni dà soltanto prodotti di sostituzione nel nucleo che non contiene l'ossidrile, prima che avvenga scissione della molcola, si formano cioè soltanto nitroossiazocomposti, che contengono i nitrogruppi nel nucleo, che non contiene l'ossidrile: questo fatto potrebbe certamente venir agevolmente spiegato attribuendo ai nitrati la forma chinonica, essendo nota la resistenza che l'anello chinonico presenta agli agenti di nitrazione e di sostituzione (alogeni, ecc.). L'unica eccezione a questa regola è finora il fatto sopra accennato osservato da Hewitt [1] della formazione del fenilazo-o-nitrofenol dal fenilazo-p-fenol con acido nitrico.

Molto recentemente Meyer e Lenhardt [2] ottennero eteri di ossiazocomposti per copulazione di acetati di diazonio con eteri fenolici in soluzione acetica: questa reazione, che mette in luce la capacità

[1] Journ. of. Chem. Soc., *77*, 99. 810 (1900).
[2] A., *398*, 76 (1913).

di alcuni eteri fenolici di reagire coi sali di diazonio in condizioni determinate, può venir considerata facilmente come reazione di addizione applicando lo schema, sul quale abbiamo richiamata l'attenzione in altra nota [1].

$$C_6H(OCH_3)_3 + OC_2H_3O - N \equiv N - C_6H_5 = C_6H(OCH_3)_3\,(H)(OC_2H_3O) - N = N - C_6H_5$$

$$= C_6H(OCH_3)_3 - N = N - C_6H_5 + C_2H_3O\,.\,OH$$

e ha così la più stretta analogia colla copulazione degli eteri fenolici coi nitrati di diazonio in presenza di acido nitrico con formazione intermedia dei nitrati degli eteri degli ossiazocomposti corrispondenti, alla quale abbiamo già accennato [2] e sulla quale ben presto ritorneremo.

Azione dell'acido nitrico sul fenilazo-p-fenol (p-ossiazobenzol).

Sul fenilazo-p-fenol abbiamo fatto agire l'acido nitrico diluito ($^2/_1$ N), quello di densità 1,40, e quello di densità 1,52.

Acido nitrico diluito. — Gr. 5 di ossiazocomposto vennero scaldati all'ebollizione con circa mezzo litro di soluzione di acido nitrico diluito: si notò dopo pochi minuti di ebollizione vivissima effervescenza dovuta a sviluppo di un gas incoloro (azoto), contenente piccole traccie di vapori nitrosi, e la sostanza si fuse completamente formando un olio bruno. Questo, dopo solidificazione dovuta al raffreddamento, raccolto e lavato accuratamente, venne distillato in corrente di vapor d'acqua: passò nelle prime porzioni dell'o-nitrofenol, quindi una sostanza gialla che cristallizzata dall'alcool fuse a 129°.

(1) Sul meccanismo di formazione e di scissione degli ossiazocomposti G., *43*, II, 148 (1913).
(2) Eterificazione di o-ossiazomposti. Nota IV, G., *43*, II, 227 (1913).

I. Gr, 0,1964 di sostanza fornirono gr. 0,4224 di anidride carbonica e gr. 0,0674 di acqua.

II. Gr. 0,1124 di sostanza diedero cc. 20,4 di azoto (H_0 = 727,055 t. = 24°), ossia gr. 0,024271.

III. Gr. 0,1536 di sostanza diedero cc. 24,5 di azoto (H_0 = 733,154 t = 24°), ossia gr. 0,026774.

Cioè su cento parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
	I	II	III	
Carbonio	58,65	—	—	59,25
Idrogeno	3,81	—	—	3,71
Azoto	—	17,04	17,43	17,28

La sostanza, come risulta dall'analisi, ha la composizione di un nitro-ossiazobenzol ed è identica a quella ottenuta coll'acido nitrico di densità 1,40 sullo stesso fenilazo-p-fenol. Data la piccola quantità di sostanza ottenuta nei due casi non abbiamo potuto investigare sulla posizione del nitrogruppo e nemmeno stabilire se il nostro prodotto sia identico col fenilazo-o-nitrofenol di Hewitt [1], che fonde secondo questo chimico a 126°,5.

Il residuo della distillazione contiene ancora notevole quantità di dinitrofenol fusibile a 114°, come pure una parte se ne ricava dalle acque madri della distillazione saturandole con idrato sodico e concentrandole a bagnomaria. Con un acido si mette in libertà il 2-4-dinitrofenol, che cristallizzato dall'acqua fonde tra 114°-115°.

L'azione dell'acido nitrico sul fenilazo-p-fenol si può spiegare facilmente ammettendo che si formi il nitrato del fenilazo-p-fenol, il quale subendo la diazoscissione dia p-nitrofenol e nitrato di fenildiazonio: quest'ultimo poi decomponendosi coll'acqua a caldo in soluzione acida dà fenol, il quale coll'eccesso di acido nitrico dà o-nitrofenol e p-nitrofenol e inoltre 2-4-dinitrofenol, che può inoltre provenire da ulteriore nitrazione del p-nitrofenol, formatosi nel primo tempo della reazione. La presenza dell'o-nitrofenol nel prodotto della reazione non potrebbe d'altronde spiegarsi altrimenti, poichè il primo prodotto (nitrofenol) della diazoscissione del nitrato del fenilazo-p-fenol è il p-nitrofenol, e da questo non può risultare in nessun modo l'o-nitrofenol.

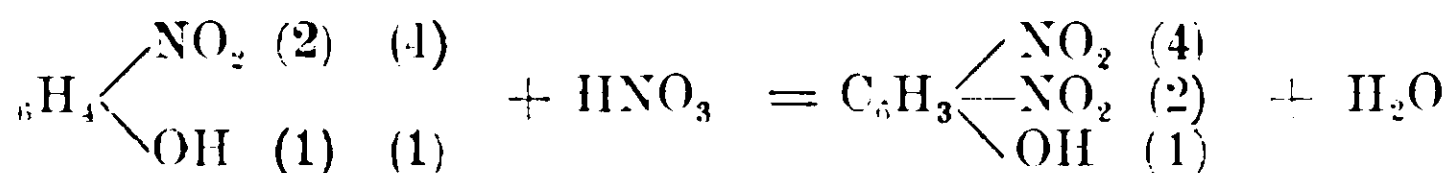
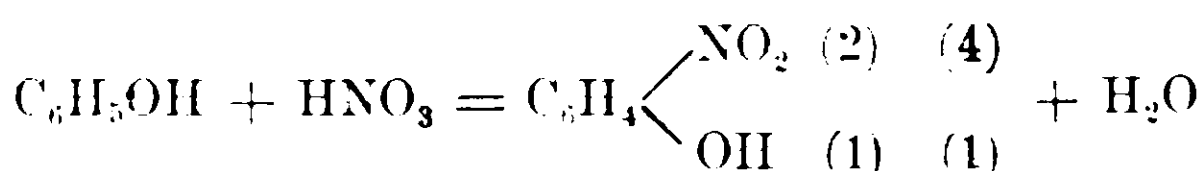
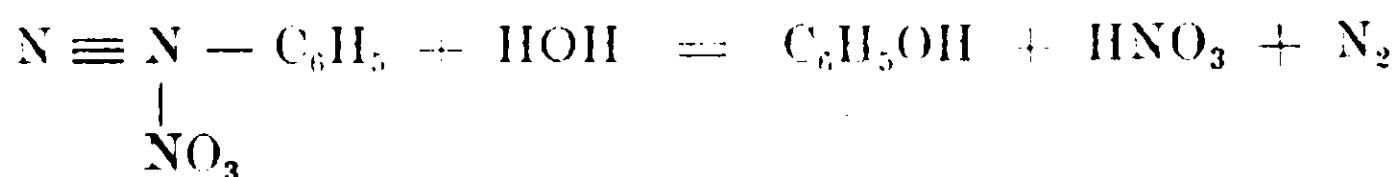
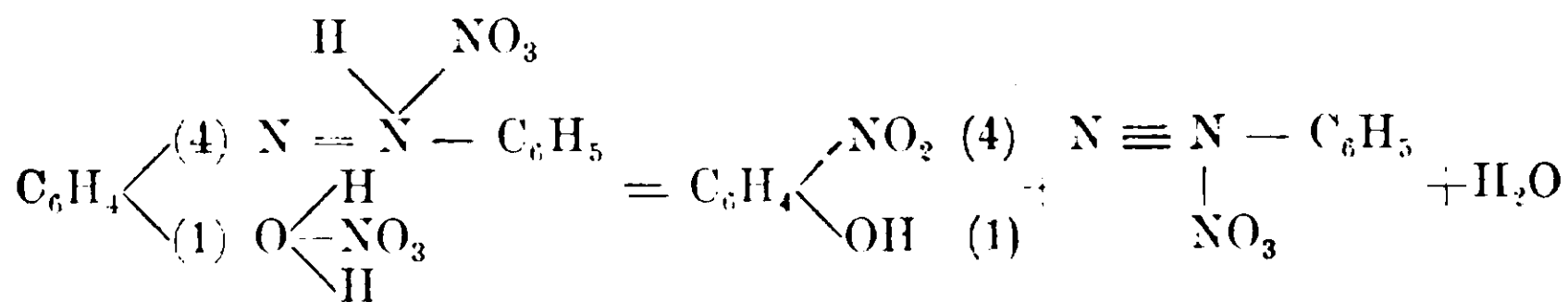
(1) Loco citato.

Le reazioni, che debbono avvenire, sono dunque le seguenti

$$C_6H_4\begin{cases}(4)\ N = \overset{H\quad NO_3}{N} - C_6H_5 \\ (1)\ O\begin{matrix}H \\ -NO_3 \\ H\end{matrix}\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NO_2\ (4) \\ OH\ \ (1)\end{cases} + \underset{NO_3}{N} \equiv N - C_6H_5 + H_2O$$

$$\underset{NO_3}{N} \equiv N - C_6H_5 + HOH = C_6H_5OH + HNO_3 + N_2$$

$$C_6H_5OH + HNO_3 = C_6H_4\begin{cases}NO_2\ (2)\ \ (4) \\ OH\ \ (1)\ \ (1)\end{cases} + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\ (2)\ \ (4) \\ OH\ \ (1)\ \ (1)\end{cases} + HNO_3 = C_6H_3\begin{cases}NO_2\ (4) \\ NO_2\ (2) \\ OH\ \ (1)\end{cases} + H_2O$$

Acido nitrico 1,40. — Gr. 2 di ossiazocomposto si trattano con 100 gr. di acido nitrico preventivamente ben raffreddato in miscuglio frigorifero: la sostanza, il cui colore passa al rosso cupo per la formazione del nitrato, che è poco solubile, per riscaldamento su bagnomaria bollente, incomincia a trasformarsi in un corpo giallo-chiaro, non notandosi che tenuissimo svolgimento di gas (azoto) appena percettibile: quando il passaggio al colore giallo puro è completo, si diluisce rapidamente con acqua di ghiaccio, aggiungendo anche ghiaccio pesto e ponendo il recipiente in miscuglio frigorifero. Quindi si diluisce ancora e si filtra. La sostanza insolubile in acqua rimasta sul filtro pesa gr. 2 circa ed è costituita in gran parte da 2-4-dinitrofenol, fusibile dopo cristallizzazione dall'acqua bollente a 115°. La porzione insolubile in acqua distillata in corrente di vapore fornisce in piccola quantità una sostanza gialla che fonde a 129-130°. Cristallizzata dall'alcool forma aghetti di color giallo-aranciato, fusibili a 129°.

Dal residuo non volatile con vapor d'acqua si ricava una sostanza, che cristallizzata dall'alcool dove è pochissimo solubile, forma aghi splendenti di color giallo-arancio, fusibili a 204°, dopo leggero rammollimento verso 200°.

Gr. 0,1094 di sostanza fornirono cc. 19,5 di azoto (H_0 = 727,055 t = 23°), ossia gr. 0,021224.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_8N_4O_5$: Azoto 19,41. Trovato: 19,40.

L'analisi porta a un dinitrofenilazofenol, che si mostra identico col 2 4-dinitrofenilazo-p-fenol preparato da Nölting [1], che dà di esso come punto di fusione 200°,

Il filtrato del miscuglio della reazione, dopo separata la parte solida insolubile in acqua si fa gocciolare in una soluzione alcalina di β-naftol (contenente tanto idrato sodico da saturare quasi completamente l'acido nitrico) e si ottiene così un precipitato rosso, che seccato pesa circa 2 grammi, e trattato con alcool si scioglie solo in parte, mostrandosi costituito da una miscela di fenilazo-β-naftol e di p-nitrofenilazo-β-naftol (gr. 1,2 circa): il fenilazo-β-naftol, cristallizzato dall'alcool fuse a 131-132°, il p-nitrofenilazo-β-naftol, cristallizzato dal benzolo, diede per punto di fusione 250-251°. Erano quindi presenti nel filtrato in soluzione acquosa i nitrati di fenildiazonio e di p-nitrofenildiazonio.

Riassumendo l'azione dell'acido nitrico di densità 1,40 sul fenilazo-p-fenol ha dato luogo da un lato ai nitrati di fenildiazonio e di p-nitrofenildiazonio e dall'altro, oltrechè principalmente, a 2-4-dinitrofenol, anche a 2-4-dinitrofenilazo-p-fenol $C_6H_3 \begin{cases} NO_2 \; (2) \\ NO_2 \; (4) \\ (1)\; N = N - C_6H_4OH \end{cases}$

Probabilmente si sarà pure formato in piccola quantità del p-nitrofenilazo-p-fenol $C_6H_4 \begin{cases} (4)\; NO_2 \\ (1)\; N = NC_6H_4OH \end{cases}$, poichè è per diazoscissione del nitrato di questo nitroossiazocomposto che si formò il nitrato di p-nitrofenildiazonio, che venne riscontrato. Inoltre per diazoscissione del 2-4-dinitrofenilazo-p-feuol si può prevedere la formazione di nitrato 2-4-dinitrofenildiazonio, il quale forse perchè in piccola quantità non venne rintracciato.

L'acido nitrico 1,40 agendo sul fenilazo-p-fenol, diede dunque luogo alle seguenti reazioni principali:

$$C_6H_4 \begin{cases} (4)\; N = N(H)(NO_3) - C_6H_5 \\ (1)\; O(H)(H) - NO_3 \end{cases} = C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \; (4) \\ OH \; (1) \end{cases} + N \equiv N(NO_3) - C_6H_5 + H_2O$$

[1] B., *20*, 2997 [1887].

$$C_6H_4\begin{cases}(4)\ N=N-C_6H_5\\(1)\ OH\end{cases} + HNO_3 = C_6H_4\begin{cases}(4)\ N=N-(1)C_6H_4\ (4)\ NO_2\\(1)\ OH\end{cases} + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}(4)\ N=\overset{H\quad NO_3}{N}(1)C_6H_4(4)NO_2\\(1)\ O\overset{H}{-}NO_3\ \ H\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NO_2(4)\\OH\ (1)\end{cases} + N\overset{NO_3}{\equiv}N(1)C_6H_4(4)\ NO_2 + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}(4)N=N-C_6H_5\\(1)OH\end{cases} + 2HNO_3 = C_6H_4\begin{cases}(4)N=N(1)-C_6H_3\begin{cases}(2)NO_2\\(4)NO_2\end{cases}\\(1)OH\end{cases} + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}(4)\ NO_2\\(1)\ OH\end{cases} + HNO_3 = C_6H_3\begin{cases}(2)\ NO_2\\(4)\ NO_2\\(1)\ OH\end{cases} + H_2O$$

Acido nitrico 1,52. — Gr. 2 di fenilazo-p-fenol, sciolti in acido acetico glaciale vengono addizionati di circa 50 gr. di soluzione acetica di acido nitrico al 20 %, raffreddando con acqua e ghiaccio: si separa tosto un precipitato giallo tenuissimo, che aumenta notevolmente per forte diluizione con acqua. Il filtrato contiene disciolto nitrato di fenildiazonio, poichè copulato con β-naftol dà un precipitato che è solubile completamente in alcool; dalla soluzione cristallizza il fenilazo-β-naftol, fusibile a 132-133°:

La sostanza gialla, poco solubile in acqua è costituita in gran parte da 2-4-dinitrofenol, che cristallizzato dall'acqua fonde a 114-115°. Vi è pure presente in piccola quantità del 2-4-dinitrofenilazo-p-fenol, fusibile dopo cristallizzazione dall'alcool verso 201°.

Il fenilazo-p-fenol con acido nitrico 1,52 in soluzione acetica si scinde dunque quasi completamente in 2-4-dinitrofenol e in nitrato di fenildiazonio, secondo l'equazione già scritta sopra.

Azione dell'acido nitrico 1,40 sull'etere metilico del fenilazo-p-fenol. — Si ottenne l'etere metilico, fusibile a 56° per eterificazione del fenilazo-p-fenol con solfato di metile col metodo di Colombano. [1] Gr. 2 di etere si trattano raffreddando bene con gr. 100 di acido nitrico:

[1] G. *37*, II. 471 (1907).

si ottiene una soluzione rossa, che tosto lascia cristallizzare il nitrato poco solubile: riscaldando si ha un liquido rosso, che ad un certo punto si decolora e incomincia a sviluppare azoto. A questo punto, raffreddando energicamente con ghiaccio pesto, e diluendo con acqua si separa una sostanza, che purificata per distillazione in corrente di vapore e cristallizzata dall'alcool forma prismetti bianchi, che si rammolliscono verso 51-52° e fondono completamente a 54°.

Gr. 0 1325 di sostanza diedero cc. 11 di azoto (Ho = 729,055 t = 24°), ossia gr. 0,011 952. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_7H_7NO_3$: Azoto 9,15. Trovato 9,01.

È l'etere metilico del p-nitrofenol, al quale Post e Mehrtens (B., 8, 1552 [1875]) attribuirono il punto di fusione 51°, e Willgerodt e Ferko (Journ. für prakt. Chem. [2] *33*, 153 [1886]) diedero 54°.

Il filtrato copulato con β-naftol in soluzione alcalina (sufficientemente alcalina per saturare quasi completamente l'acido nitrico) dà un precipitato rosso che è costituito da fenilazo-β-naftol, poichè cristallizzato dall'alcool fonde a 132-133°.

L'etere metilico del fenilazo-p-fenol è dunque scisso dall'acido nitrico 1,40 in etere metilico del p-nitrofenol e in nitrato di fenildiazonio.

Azione dell'acido nitrico 1,40 sull'etere etilico del fenilazo-p-fenol. — L'etere etilico del fenilazo-p-fenol venne preparato nel modo seguente: gr. 12 di fenilazo-p-fenol si trattarono con 100 cc. di soluzione di idrato potassico al 10 % e con 10 cc. di solfato di etile, agitando fortemente in imbuto a robinetto: si separò tosto una poltiglia cristallina, che andò aumentando durante 24 ore: dopo questo tempo si raccolse, lavando abbondantemente con acqua e si cristallizzò dall'alcool. Ricristallizzato, l'etere etilico del fenilazo-p-fenol fonde a 78° (1) ed è costituito da aghi prismatici di color giallo aranciato.

Gr. 0,1497 di sostanza diedero cc. 16,5 di azoto (Ho = 731,051 t = 17), ossia gr. 0,018615. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2O$: azoto 12,38. Trovato: 12,43.

(1) Noi abbiamo potuto constatare per l'etere etilico del fenilazo-p-fenol l'esattezza del punto di fusione dato da Bohn, già controllato da Jacobson e Fischer [B., *25*, 994 (1892)] e posto da questi chimici a 77-78°: i dati di Naegeli (Bull. soc. chim. de Paris. [3] *11*, 897 [1894]) P. F. 85°, P. E. 325-329°, riportati universalmente nella letteratura ed evidentemente erronei, sono da attribuirsi a un composto non puro o affatto diverso.

L'etere etilico del fenilazo-p-fenol bolle a pressione ordinaria con leggera decomposizione a 339-340° (Ho = 736,051). il distillato, cristallizzato dall'alcool, fuse esattamente a 78°.

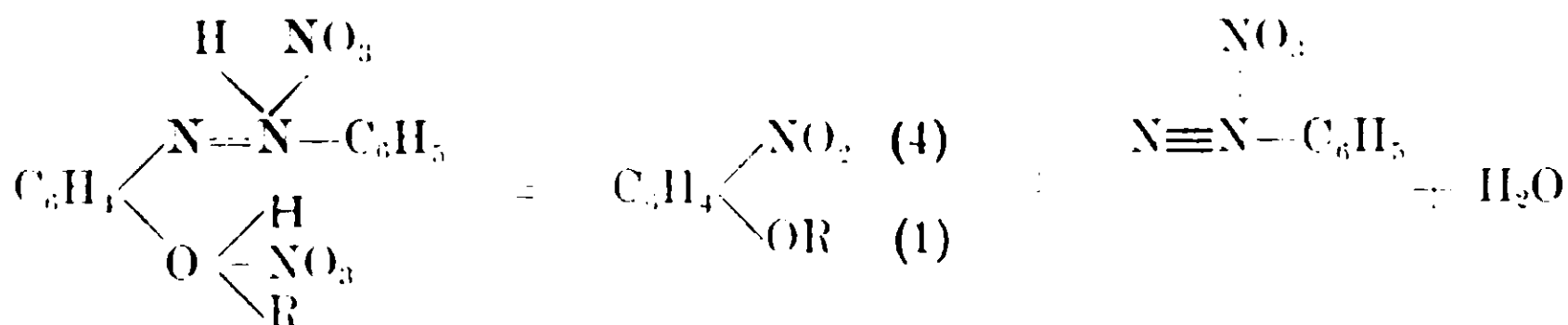
L'etere etilico dei fenilazo-p-fenol, trattato con acido nitrico 1,40. nelle stesse condizioni dell'etere metilico, fornisce un filtrato, che contiene nitrato di fenildiazonio, poichè trattato con soluzione alcalina di β-naftol dà un precipitato rosso, che cristallizzato dall' alcool fonde a 132-133°.

La porzione insolubile in acqua, cristallizzata dall'alcool, forma prismi incolori fusibili a 58-59° [1], dimostrandosi costituita da etere etilico del p-nitrofenol.

Gr. 0,1300 di sostanza diedero cc. 10,0 di azoto (Ho = 729,075 t = 24°), ossia gr. 0,010866. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_8H_9NO_3$: Azoto 8,38. Trovato 8,35.

La scissione dell'etere etilico coll'acido nitrico 1,40 in etere etilico del p-nitrofenol e in nitrato di fenildiazonio è dunque analoga a quella dell'etere metilico, e si spiegano entrambe colla diazoscissione del nitrato degli eteri del fenilazo-p-fenol, che avviene secondo lo schema generale seguente:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N=\overset{H\quad NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}-C_6H_5 \\ O\left\langle\begin{matrix} H \\ NO_3 \\ R \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NO_2 & (4) \\ OR & (1) \end{matrix}\right. + \overset{NO_3}{N\equiv N-C_6H_5} + H_2O$$

Azione dell'acido nitrico sul fenilazo-β-naftol.

Sul fenilazo-β-naftol si sperimentò con acido nitrico diluito ($^2/_1$ N), con acido nitrico 1,40 e con quello 1,52.

Acido nitrico diluito. — Se si tratta del fenilazo-β-naftol con acido nitrico diluito (12,5 circa per %) in grande eccesso, scaldando all'ebollizione si nota viva effervescenza con sviluppo notevole di azoto e si ottiene una sostanza vischiosa giallo-bruna, che dopo poco tempo solidifica: con soluzione diluita di idrato sodico a caldo si scioglie completamente in un liquido giallo rosso, che per raffreddamento lascia cristallizzare un sale sodico di color giallo. Questo composto

[1] Fritzsche (A., *110*, 166 [1859]) trovò 57-58°, Willgerodt e Ferko (loco citato) trovarono 60°.

trattato con acido solforico dà una sostanza bianca, che cristallizzata dall'acido acetico fonde a 191-192°, mostrandosi costituita da 1-6 dinitro-β-naftol.

Le acque madri alcaline, dalle quali era cristallizzato il sale dell'1-6-dinitro-β-naftol, vennero acidificate con acido cloridrico e quindi sottoposte a distillazione con vapor d'acqua. Le prime porzioni del distillato contengono dell'o-nitrofenol, poichè gli aghetti gialli di odore caratteristico, ricristallizzati, fondono a 44-45°. Passa quindi una sostanza, fusibile a 102-103°, che dopo trasformazione con potassa alcoolica in sale, cristallizzazione di questo dall' acqua per maggior purificazione, e decomposizione del sale sodico ottenuto, cristallizza dall'alcool in aghi prismatici di color giallo fondenti costantemente a 102,5-103°.

È 1-nitro-2 naftol, del quale Stenhouse e Grove [1] danno come punto di fusione 96°, Liebermann e Jacobson invece [2] 103°.

Gr. 0,2129 di sostanza diedero cc. 14,0 di azoto (Ho = 729,173 t = 24°), ossia gr. 0,015214. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{10}H_7NO_3$: Azoto 7,40. Trovato: 7,14.

Il sale sodico $C_{10}H_6NO_3Na$ cristallizza anidro dall'acqua in aghi di color rosso arancio.

Gr. 0,2672 di sostanza diedero gr. 0,0876 di solfato sodico, contenenti gr. 0,028407 di sodio. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{10}H_6NO_3Na$: Sodio 10,90. Trovato: 10,63.

Come residuo della distillazione in corrente di vapore rimane del p-nitrofenol, che cristallizzato dall'acqua fonde a 114°.

L'azione dell'acido nitrico diluito sul fenilazo-β-naftol è analoga a quella osservata per il fenilazo-p-fenol, e anche qui si deve ammettere una primaria decomposizione del nitrato del fenilazo-β-naftol in nitronaftol e in nitrato di fenildiazonio, il quale fornisce secondo la nota reazione fenol, che viene poi nitrato dall'eccesso di acido nitrico.

Anche il nitronaftol viene trasformato in parte in queste condizioni in dinitronaftol.

Acido nitrico 1,40 — Se si tratta del fenilazo-β-naftol con acido nitrico 1,40 nelle proporzioni e condizioni indicate a proposito dell'analoga reazione eseguita col fenilazo-p-fenol, si ottiene una porzione

(1) A., *189*, 151 (1877).
(2) A., *211*, 46 (1882).

insolubile in acqua, che è costituita da 1.6 dinitro-β-naftol, e da p-ni-nitrofenilazo-β-naftol, ed una soluzione acquosa, che contiene disciolto del nitrato di p-nitrofenildiazonio. L'1-6 dinitro-β-naftol venne purificato sciogliendolo a caldo in idrato sodico diluito. lasciando cristallizzare il sale di sodio, che venne ancora ricristallizzato dall'acqua, e decomposto con acido acetico: il dinitronaftol, così messo in libertà, cristallizzato dall'acido acetico glaciale, si ottenne in aghi finissimi fusibili a 191-192°, secondo i dati di Hewitt e Auld (¹). La piccola parte insolubile in idrato sodico si mostrò costituita da p-nitrofenilazo-β-naftol. poichè cristallizzata dal toluene fuse a 250-251°.

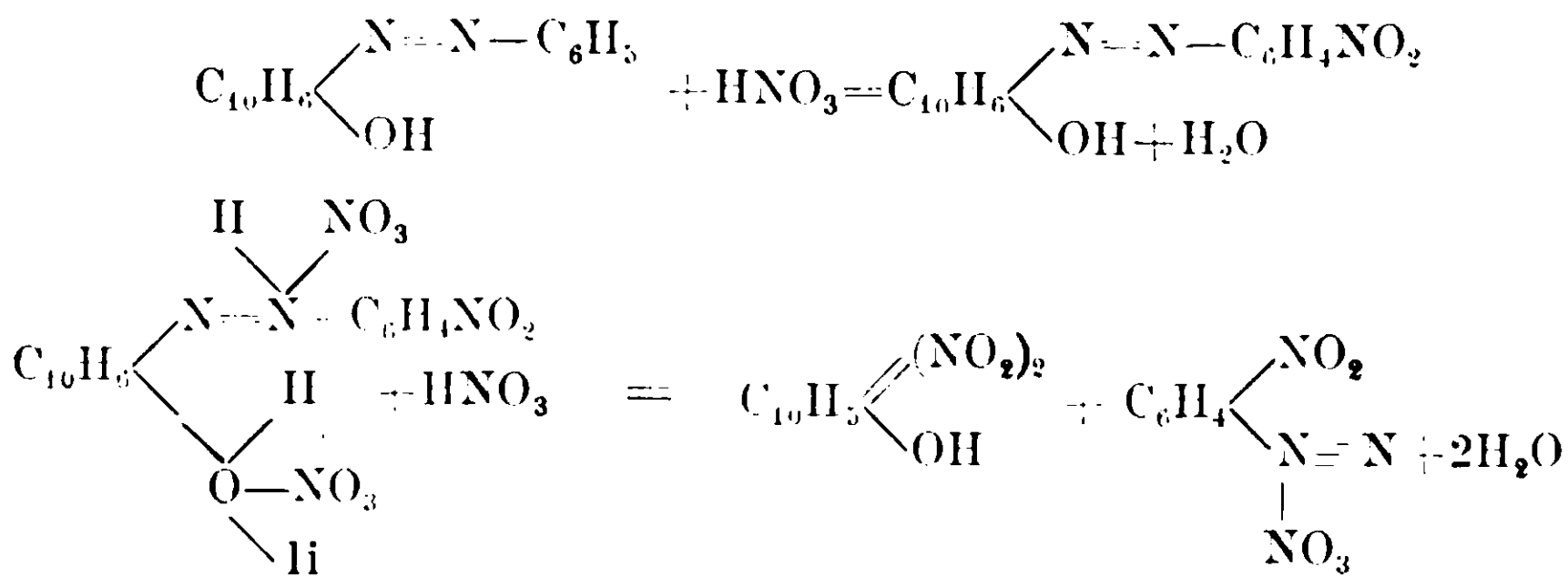
Il p-nitrofenilazo-β-naftol, ottenuto dalla copulazione della soluzione acquosa di cui sopra, con β-naftol, cristallizzato dal toluene forma fogliette di color verde cantaride. fusibili a 250-251°.

Gr. 0,2597 di sostanza fornirono gr. 0,6246 di anidride carbonica e gr. 0.0940 di acqua. Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{11}N_3O_3$
Carbonio	65,59	65,52
Idrogeno	4,02	3,75

La reazione tra acico nitrico 1,40 e fenilazo-β-naftol procede dunque secondo gli schemi:

$$C_{10}H_6\langle^{N=N-C_6H_5}_{OH} + HNO_3 = C_{10}H_5\langle^{N=N-C_6H_4NO_2}_{OH} + H_2O$$

$$C_{10}H_5\langle^{N(H)(NO_3)=N(H)-C_6H_4NO_2}_{O(H)-NO_3} + HNO_3 = C_{10}H_5\langle^{(NO_2)_2}_{OH} + C_6H_4\langle^{NO_2}_{N=N-NO_3} + 2H_2O$$

Dal peso dei prodotti grezzi ottenuti nella reazione si può arguire che circa un quinto delle sostanze rimane allo stadio della prima reazione, mentre i quattro quinti vengono scissi dall'acido nitrico secondo la seconda.

p - *Iodo-nitrobenzol dal fenilazo-β-naftol e acido nitrico 1,40.* — gr. 5 di fenilazo-β-naftol, trattati con acido nitrico 1,40 nelle condi-

(¹) Journ. of. Chem. Soc., *81*, 1203 (1902).

zioni prima descritte, diedero, dopo abbondante diluizione del liquido della reazione, un filtrato, che neutralizzato con idrato potassico al 25 % raffreddando energicamente in miscuglio frigorifero, venne fatto gocciolare in una soluzione calda di ioduro potassico al 30 %. Si separa subito con vivo sviluppo di azoto una sostanza solida, che viene lavata abbondantemente con acqua e con soluzione di iposolfito sodico. Cristallizzata dall'alcool, si dimostra costituita da p-iodonitrobenzol puro, in forma di fini aghi gialli fondenti a 171-172° secondo i dati di Griess. [1].

Gr. 0,2792 di sostanza diedero cc. 14,0 di azoto. (H_0=738,209, t = 17°), ossia gr. 0,015885. Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_4NO_2I$
Azoto	5,68	5,62

Acido nitrico 1,52. — Trattando una soluzione satura di fenilazo-β-naftol in acido acetico glaciale con soluzione acetica di acido nitrico 1.52 (20 %), si separa una sostanza cristallina di color rosso chiaro, che, cristallizzata dall' alcool, e trasformata in sale con soluzione di idrato sodico, dopo averla liberata dal sale di sodio con acido solforico, cristallizzò dall' acido acetico glaciale in aghi giallognoli, fusibili a 191-192° e costituiti da 1-6- dinitro-β-naftol.

Il filtrato, copulato con β-naftol in presenza della quantità necessaria di idrato sodico per saturare l'acido nitrico, diede un precipitato rosso, che trattato con alcool si sciolse quasi completamente dall'alcool cristallizzò il fenilazo-β-naftol in begli aghi rosso ciliegia fusibili a 132-133°. Un piccolo residuo, insolubile in alcool, ma in quantità insignificante, si dimostrò costituito da p-nitrofenilazo-β-naftol, fusibile dopo cristallizzazione dal toluene a 250-251°.

L'acido nitrico 1,52 in acido acetico scinde dunque il fenilazo-β-naftol in 1-6-dinitro-2-naftol e in nitrato di fenildiazonio.

Azione dell'acido nitrico 1,40 sugli eteri metilici del fenilazo-β-naftol e del p-anisilazo-β-naftol. — L'azione dell'acido nitrico 1,40 su questi eteri, condotta colle norme sopra indicate, porta, come abbiamo già altrove fatto notare [2] all'etere metilico del 1-6-dinitro-2-naftol, e ai nitrati di fenildiazonio e di p-anisildiazonio.

Abbiamo qui richiamato nuovamente queste reazioni per far notare come coll'acido nitrico 1,40, mentre col fenilazo-β-naftol si ha for-

(1) Z. für Chemie. 218 (1866).
(2) G., *42*, II, 117 (1912).

mazione di nitrato di p-nitrofenildiazonio, col suo etere metilico e con quello del p-anisilazo-β-naftol si forma soltanto nitrato di fenildiazonio e di p-anisildiazonio.

Lo stesso fatto si nota per il fenilazo-p-fenol, che forma anche nitrato di p-nitrofenildiazonio. mentre i suoi eteri dànno soltanto nitrato di fenildiazonio. Pare dunque che questa, verificata per gli orto-e i para-ossiazocomposti, sia una regola generale che mentre essi allo stato libero reagendo con acido nitrico 1.40 sono capaci di dare nitrati di diazonio nitro sostituiti, ciò non avviene quando sono invece allo stato di eteri. poichè allora forniscono nitrati di diazonio, contenenti lo stesso radicale aromatico che era contenuto nell'ossiazocomposto. Questo è importante, qualora ci si volesse servire della reazione dell'acido nitrico per stabilire la costituzione di un ossiazocomposto, poichè allora converrebbe, dato che si volesse operare con soluzione di acido nitrico 1,40, trattare l'ossiazocomposto allo stato di etere metilico od etilico.

Azione dell' acido nitrico 1,40 sul p-tolilazo-β-naftol. – Se si fa agire l' acido nitrico di densità 1,40 in grande eccesso sul p-tolilazo-β-naftol, osservando le precauzioni più volte indicate nel riscaldamento e nel raffreddamento, che deve essere al tempo opportuno rapidissimo, e quindi si diluisce fortemente con acqua di ghiaccio e ghiaccio pesto, si separa una sostanza solida dal liquido della reazione, il quale contiene sciolti i nitrati di diazonio prodottisi. La sostanza solida, separata per filtrazione. si dimostra costituita per circa un quinto da un dinitro-p-tolilazo-β-naftol (circa 1 gr. su 5,24 gr. [$^2/_{100}$ di grammo molecola] di p-tolilazo-β-naftol impiegato) e per gli altri quattro quinti da 1-6 dinitro-2-naftol. Trattandola infatti con alcool si scioglie il dinitronaftol, che ricristallizzato dall' acido acetico fonde a 191-192°. La porzione insolubile in alcool, cristallizzata dall'anilina forma aghi finissimi di color rosso-granato con riflesso dorato fusibili verso 270°.

I. Gr. 0,2691 di sostanza fornirono gr. 0,5764 di anidride carbonica e gr. 0,0916 di acqua.

II. Gr. 0,2000 di sostanza fornirono gr. 0,4256 di anidride carbonica e gr. 0,0690 di acqua.

III. Gr. 0,1371 di sostanza diedero cc. 19.0 di azoto (H_α = 734,103. t = 18°), ossia gr. 0,021317.

Cioè su cento parti :

	Trovato:			Calc. per $C_{17}H_{12}N_4O_5$:
	I.	II.	III.	
Carbonio	58,35	58,00	—	57,95
Idrogeno	3,77	3,80	—	3,40
Azoto	—	—	15,54	15,90

Per quanto riguarda la costituzione di questo dinitro-p-tolilazo-β-naftol, non venne determinata la posizione dei nitrogruppi, si potè soltanto stabilire da un' osservazione che riferiremo in seguito che i nitrogruppi si trovano nel nucleo benzenico.

Il dinitro-p-tolilazo-β-naftol, viene pur esso scisso benchè difficilmente dall'acido nitrico 1,40, poichè scaldato con esso diede con 1-6 dinitro-2-naftol, nitrato di dinitro-p-tolildiazonio, che copulato con β-naftol fornì dinitro-p-tolilazo-β-naftol, fusibile a 270°.

Il liquido risultante dall' azione dell' acido nitrico sul p-tolilazo-β-nafol. si fece gocciolare in una soluzione alcalina di β-naftol, contenente una quantità tale di idrato sodico da saturare la maggior parte dell' acido nitrico. Si ottenne un precipitato rosso, che raccolto e lavato accuratamente con acqua si trattò con una miscela bollente di alcool e cloroformio. Da questa cristallizzò il p-tolilazo-β-naftol, che ricristallizzato dall' alcool si ottenne in aghi rossi con riflesso dorato, fusibili a 135°.

Gr. 0,1398 di sostanza diedero cc. 13,5 di azoto (H_0 = 734,492 t = 21°), ossia gr. 0,015041.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O$: Azoto 10,68. Trovato: 10,75.

Il residuo insolubile nella miscela di cloroformio e alcool si cristallizzò dall' anilina, dalla quale si ottenne sotto forma di finissimi aghi rosso-granato con riflesso dorato fusibili verso 270° e identici col dinitro-p-tolilazo-β-naftol ottenuto dall'azione dell'acido nitrico sul p-tolilazo-β-naftol.

Gr. 0,1160 di sostanza fornirono cc. 16,5 di azoto (H_0 = 727,641 t = 20°), ossia gr. 0,018215.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{12}N_4O_5$: Azoto 15,90. Trovato: 15,70.

Nell'azione dell'acido nitrico 1,40 sul p-tolilazo-β-naftol si ottennero dunque i nitrati di p-tolildiazonio e di dinitro-p-tolildiazonio.

Il fatto poi dell'avere riscontrata la presenza del dinitro-p-tolila-

zo-β-naftol nel prodotto della copulazione della miscela dei nitrati di diazonio oon β-naftol, mentre prova che anche il dinitro-p-tolilazo-β-naftol subisce nelle condizioni dell'esperienza la diazoscissione, dimostra in modo indubbio che i nitrogruppi in questo composto si trovano nel nucleo benzenico e non in quello naftalinico.

Nella reazione tra p–tolilazo-β-naftol e acido nitrico 1,40, circa un terzo dell'ossiazocomposto rimane allo stato di dinitro-p-tolilazo-β-naftol, mentre i due terzi rimanenti subiscono la scissione in nitrati di diazonio: si forma una miscela di nitrato di p-tolildiazonio e di dinitro-p-tolildiazonio, nella proporzione di circa cinque sesti del primo per un sesto del secondo.

p-Iodotoluene dal p-tolilazo-β-naftol e acido nitrico 1,40. — Il p-tolilazo-β-naftol trattato nelle solite condizioni con acido nitrico 1,40 fornisce una soluzione contenente nitrato di p-tolildiazonio, che fatta gocciolare, dopo neutralizzazione, in una soluzione calda di ioduro potassico al 30 $^0/_0$, dà un olio, il quale distillato in corrente di vapore, tosto solidifica e si mostra costituito da p-iodotoluene. Cristallizzato dall'alcool acquoso, si ha in fogliette ben sviluppate, incolore e splendenti, fusibili a 35° secondo i dati di Körner [1].

Torino — Istituto Chimico della R. Università.

Sulla costituzione di alcuni acidi trimetossi-ftalici

Nota II di G. BARGELLINI.

In una Nota precedente [2] riferii le incertezze esistenti sulla costituzione di alcuni acidi trimetossi-ftalici, uno dei quali fusibile a 202° era stato ottenuto da Feist [3] ossidando con permanganato l'etere metilico della Columbamina (o etere dimetilico della Jateorizina), un altro fusibile a 195° era stato preparato dal medesimo Feist [3] eterificando con diazometano l'acido pirogallol-dicarbonico di Senhofer e Brunner [4] e un terzo fusibile a 175-176° era stato ricavato

(1) Z. für Chemie, 327 (1868).

(2) Bargellini e Molina. Gazz. Chim. Ital., 42 (2) 394 (1912); C. B. 1912, (2) 1114; C. B. 1913 (1) 23.

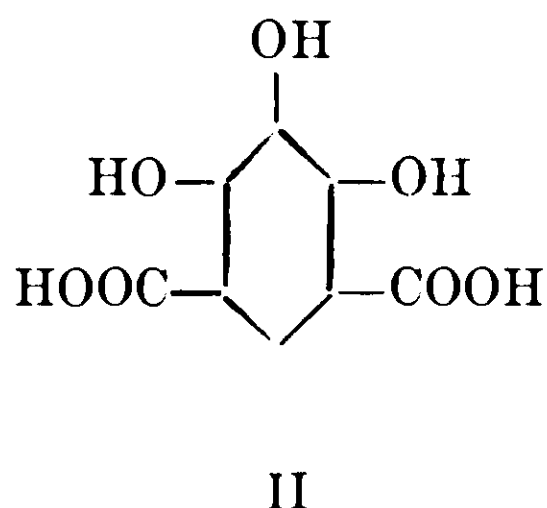
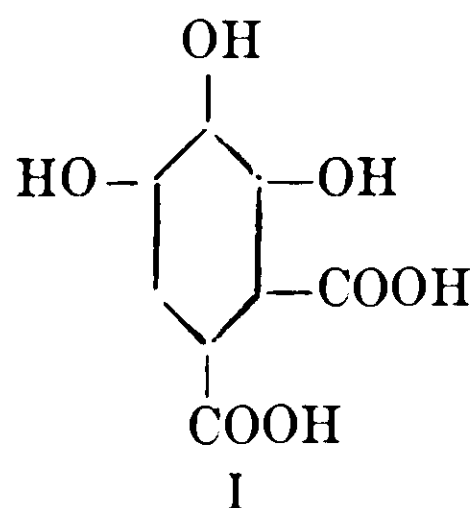
(3) Feist, Arch. der Pharm., 245, 588 (1907): C. B. 1908 (1) 528.

(4) Senhofer e Brunner, M., 1, 468 (1880).

da Windaus [1] tra i prodotti d'ossidazione della Colchicina con permanganato.

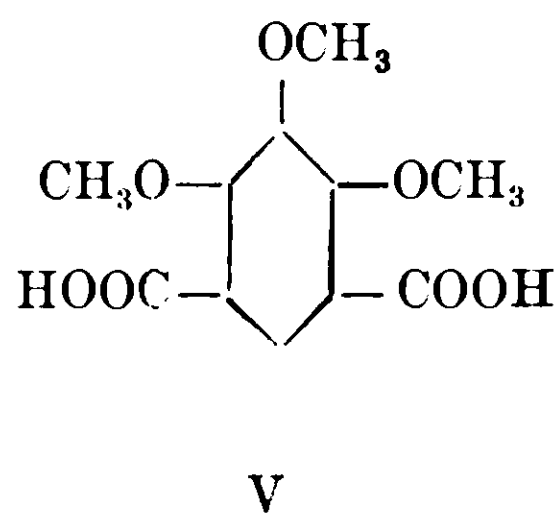
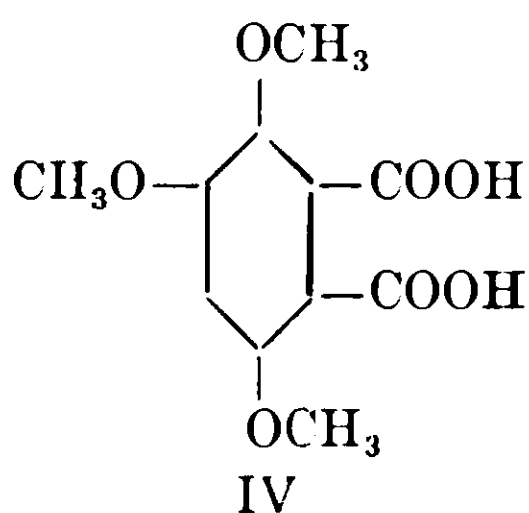
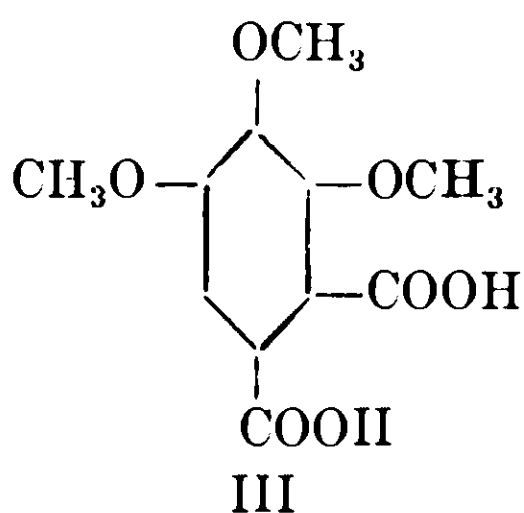
Mostrai inoltre come, per una serie di equivoci (originati tutti dal fatto che per l'acido pirogallol-dicarbonico di Senhofer e Brunner si accettava, senza averne mai data una dimostrazione, la formula I, mentre invece questo acido ha la formula II che Voswinckel e de Weerth [2] hanno recentemente dimostrata)

OH | HO—⟨ ⟩—OH, —COOH, | COOH
I

OH | HO—⟨ ⟩—OH, HOOC— —COOH
II

si ammetteva per l'acido sintetico di Feist la formula III e per l'acido ricavato dalla Colchicina la formula IV, mentre non si sapeva quale costituzione attribuire all'acido ricavato dagli alcaloidi delle radici di Colombo.

OCH_3 | CH_3O—⟨ ⟩—OCH_3, —COOH, | COOH
III

OCH_3 | CH_3O—⟨ ⟩—COOH, —COOH, | OCH_3
IV

OCH_3 | CH_3O—⟨ ⟩—OCH_3, HOOC— —COOH
V

Nella mia Nota riferii poi una serie di esperienze con le quali giunsi a preparare sinteticamente un acido 3-4-5-trimetossi-ftalico della formula III, del quale constatai l'identità con l'acido che Windaus aveva ottenuto dalla Colchicina.

Tenendo presenti inoltre le conclusioni del lavoro sopra citato di Voswinckel e de Weerth, dedussi che all'acido sintetico di Feist fusibile a 195° si doveva attribuire la formula V.

Per mettere in completa luce il problema, rimaneva quindi da preparare sinteticamente l'acido 3-4-6-trimetossi-ftalico della formula

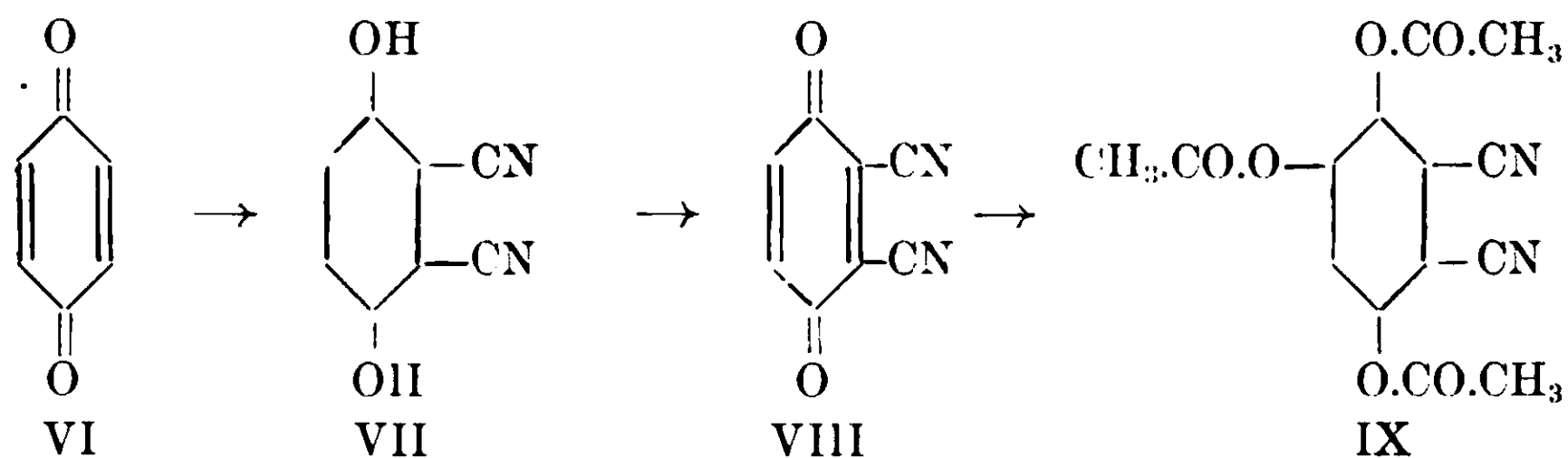
(1) Windaus, C. B. 1911 (1) 1638.
(2) Voswinckel e de Weerth, B., 45, 1242 (1912); C. B. 1912 (1) 1899.

IV, per vedere se fosse o no identico con l'acido che Feist aveva ottenuto dagli alcaloidi della radice di Colombo.

Posso ora comunicare le esperienze che ho eseguite a questo scopo, con le quali sono arrivato ad ottenere un acido al quale spetta veramente la formula IV.

Per preparare tale acido 3-4-6-trimetossi-ftalico, sono partito dal dician-ossiidrochinon-triacetato (IX) che Thiele e Günther [1] avevano preparato dal chinone (VI), trasformandolo in dician-idrochinone (VII) per azione dell'acido cianidrico nascente, ossidando poi il dician-idrochinone a dician-chinone (VIII) e trattando infine questo con anidride acetica ed acido solforico.

O (VI) O → OH (VII) —CN —CN OH → O (VIII) —CN —CN O → O.CO.CH_3 (IX) CH_3.CO.O— —CN —CN O.CO.CH_3

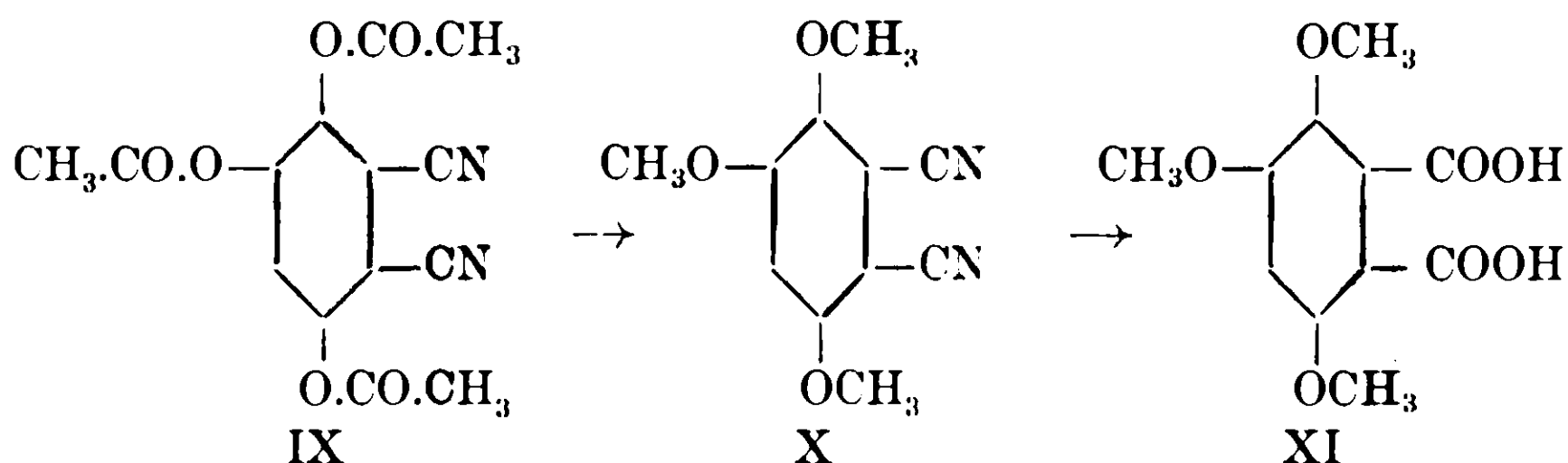
VI → VII → VIII → IX

Poichè Thiele e Meisenheimer [2] avevano dimostrato che nel dician–idrochinone i due gruppi CN stanno in posizione orto fra loro (perchè si può trasformare in p-diossi-ftalimmide) lo stesso deve essere nel dician-ossiidrochinon–triacetato che da esso si può ottenere: in questo inoltre i tre ossiacetili devono stare in posizione asimmetrica fra loro, per analogia con altre simili trasformazioni che Thiele [3] e Thiele e Winter [4] avevano eseguite di derivati chinonici in derivati dall'ossiidrochinon-triacetato.

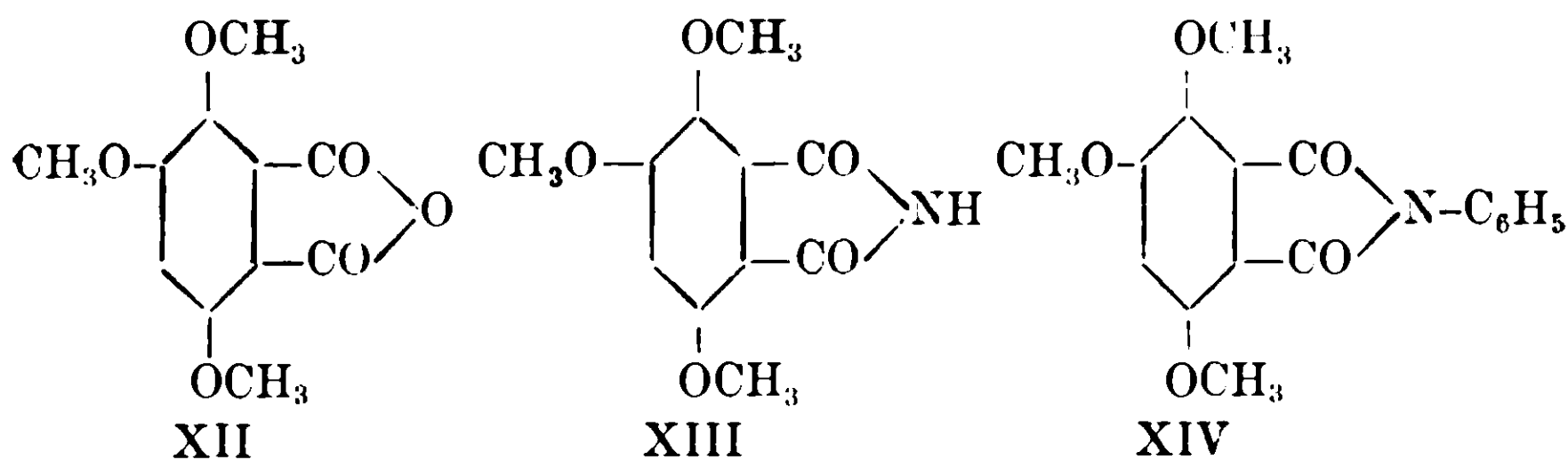
Tolto ogni dubbio sulla costituzione dal prodotto di partenza, è da considerarsi come sicura anche la costituzione dell'acido trimetossi-ftalico che da questo ho potuto ottenere con reazioni ordinarie, nelle quali, comunemente, non avvengono cambiamenti di posto dei sostituenti nell'anello benzenico.

[1] Thiele e Günther, A., 349, 45 (1906); C. B. 1906 (2) 1258.
[2] Thiele e Meisenheimer, B., 33, 675 (1900); C. B. 1900 (1) 811.
[3] Thiele, B., 31. 1247 (1898); C. B. 1898 (2) 31.
[4] Thiele e Winter, A., 311, 341 (1900); C. B. 1900 (2) 374.

Trattando il dician-ossiidrochinon-triacetato (IX) con solfato dimetilico e idrato potassico, ho eseguito in una sola operazione la saponificazione dei gruppi acètilici e la metilazione degli ossidrili fenici rimasti liberi dopo tale saponificazione. Ho ottenuto così il dician-ossiidrochinon-trimetil-etere (X) il quale non è altro che il nitrile corrispondente all'acido che volevo ottenere.

Saponificato per ebollizione con soluzione concentrata di KOH, dà origine all'acido 3-4-6-trimetossi-ftalico (XI)

$$\underset{\text{IX}}{C_6H(O.CO.CH_3)_3(CN)_2} \rightarrow \underset{\text{X}}{C_6H(OCH_3)_3(CN)_2} \rightarrow \underset{\text{XI}}{C_6H(OCH_3)_3(COOH)_2}$$

Per caratterizzare meglio quest'acido ne ho preparati alcuni derivati, come avevo fatto precedentemente per l'acido 3-4-5-trimetossi-ftalico: ho preparato cioè l'anidride (XII) l'immide (XIII) l'anilide (XIV) ed anche l'acido trimetossi-ftalanilico corrispondente

$$\underset{\text{XII}}{C_6H(OCH_3)_3{<}^{CO}_{CO}{>}O} \qquad \underset{\text{XIII}}{C_6H(OCH_3)_3{<}^{CO}_{CO}{>}NH} \qquad \underset{\text{XIV}}{C_6H(OCH_3)_3{<}^{CO}_{CO}{>}N\text{-}C_6H_5}$$

L'acido 3-4 6-trimetossi-ftalico che io ho ottenuto, quando è riscaldato lentamente, si fonde a 212-213° [1]. Un altro campione che ho preparato, forse per traccie di impurezze, si fonde a 206-208°. Si vede che queste temperature di fusione sono molto vicine a quella (202°) indicata da Feist per l'acido ricavato dagli alcaloidi delle radici di Colombo.

(1) Questa temperatura è in verità la temperatura di fusione dell'anidride, nella quale l'acido si trasforma per lento riscaldamento oppure quando, introdotto l'acido in un bagno riscaldato a 180°, esso si fonde a circa 185° perdendo acqua.

Purtroppo Feist non riferì nella sua Nota altre caratteristiche per il suo acido e probabilmente non ebbe a disposizione una quantità di sostanza sufficiente per farne qualche derivato.

Però se, d'accordo con le considerazioni di Feist, pensiamo che il suo acido deve essere un acido trimetossi-ftalico, mi sembra che (salvo un confronto diretto che io non posso fare) si possa concludere per l'identità dell'acido di Feist con l'acido 3-4-6-trimetossi-ftalico che io ho preparato per sintesi: il punto di fusione dell'acido di Feist un poco più basso di quello dell'acido sintetico, se non è da attribuirsi alla diversa velocità di riscaldamento nel determinarlo, è dovuto probabilmente a piccole quantità di impurezze che si rivelano nelle analisi non perfette (titolazione e determinazione dei metossili) riferite da Feist, il quale espresse appunto l'opinione che il suo acido non fosse ancora completamente puro.

Si può quindi ammettere che l' acido ottenuto per ossidazione dell'etere metilico della Columbamina (o etere dimetilico della Jateorizina) è acido 3-4-6-trimetossi-ftalico e che quindi in questi alcaloidi delle radici di Colombo tre gruppi OCH_3 (opp. OH) stanno fra loro in posizione asimmetrica.

Con questo mio lavoro, dunque, e col precedente sopra citato, non solo ho risolto il problema della costituzione degli acidi trimetossi-ftalici che finora era pieno di incertezze, ma anche per via sintetica sono giunto a dare la prova che nella Colchicina i tre gruppi metossilici sono in posizione vicinale fra loro e che negli alcaloidi delle radici di Colombo, invece, tre gruppi OCH_3 (opp. OH) stanno in posizione asimmetrica in un anello.

Si vede così una volta di più come la sintesi organica possa portar luce sulla costituzione delle sostanze naturali, anche quando non arriva a riprodurle completamente.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione del dician-ossiidrochinon-triacetato (formula IX). — Questa sostanza che mi è servita come prodotto di partenza, è stata preparata dal chinone, seguendo le indicazioni date nelle due Note sopra citate di Thiele e Meisenheimer e di Thiele e Günther.

Facendo agire l'acido cianidrico nascente sul chinone in soluzione alcoolica, si ottiene il dician-idrochinone (formula VII) il quale ossi-

dato nelle condizioni prescritte coi vapori svolti dall'acido nitrico fumante, si trasforma in dician-chinone (formula VIII). Sciogliendo questo in anidride acetica contenente un po' di acido solforico conc., si può avere facilmente il dician-ossiidrochinon-triacetato che cristallizza dall'alcool in aghetti bianchi fusibili a 160°.

La rendita non lascia molto a desiderare: da 100 gr. di chinone ottenni circa 50 gr. di dician-ossiidrochinon-triacetato.

Dician-ossiidrochinon-trimetiletere o *Di-nitrile dell'ac. 3-4-6-trimetossi-ftalico* (formula X). — Per evitare l'isolamento del dician-ossiidrochinone che è molto facilmente alterabile, ho preferito eseguire in una sola operazione la saponificazione dei gruppi acetilici del dician-ossiidrochinon-triacetato e la metilazione degli ossidrili fenici rimasti liberi dopo tale saponificazione.

A tale scopo ho sciolto il dician-ossiidrochinon-triacetato a porzioni di gr. 10 in una soluzione di KOH al 40 % ed ho aggiunto poco a poco solfato dimetilico.

Avviene una viva reazione durante la quale si sente odore di metilammina, formatasi probabilmente per metilazione dell'ammoniaca che proviene dalla saponificazione parziale che i gruppi CN subiscono per l'innalzamento di temperatura: infatti fra i prodotti della reazione si rinviene sempre un po' di acido trimetossi-ftalico.

Di solfato dimetilico però non basta la quantità calcolata, ma ne occorre un grande eccesso: nelle diverse preparazioni che ho fatte, ho osservato che soltanto quando per 10 gr. di triacetato si sono aggiunti circa 100 cc. di solfato dimetilico, comincia a depositarsi il dician-ossiidrochinon-trimetiletere insolubile nell'acqua e nella soluzione fredda di idrato potassico. Allora si aggiunge un eccesso di acqua e si raccoglie su filtro il dician-ossiidrochinon-trimetiletere, che si lava poi bene con acqua.

La rendita però non è grande: da 50 gr. di dician-ossiidrochinon-triacetato si ottengono appena 10 gr. di dician-ossiidrochinon-trimetiletere.

Dalle acque madri, dopo acidificazione con acido solforico diluito si può estrarre un po' di acido trimetossi-ftalico, facendo molte estrazioni con etere o con etere acetico.

Il prodotto greggio della reazione, insolubile nell'acqua e negli alcali, si purifica trattandolo con alcool caldo.

Nell'alcool si scioglie il nitrile, mentre resta indisciolta una piccola quantità di una sostanza grigia che non si fonde neppure a 260°.

Per raffreddamento della soluzione alcoolica, si deposita il nitrile in aghetti bianchi fusibili a 195–198°.

Sostanza gr. 0,2412; CO_2 gr. 0,5360: H_2O gr. 0,1035.

» » 0,2178; N cc. 23,9 (a 11° e 756 mm.).

Donde %:

Calcolato $C_{11}H_{10}O_3N_2$: C 60,55; H 4,58; N 12,84.

Trovato: C 60,60; H 4,76; N 12,94.

E' insolubile nell'acqua e nell'etere di petrolio: si scioglie a caldo nell'alcool e nel benzolo, più facilmente nell'acetone e nel cloroformio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla e fluorescenza verde.

Acido 3-4-6-trimetossi-ftalico (formula XI). — Per saponificare i due gruppi CN dal dician-ossiidrochinon-trimetiletere, si fa bollire questo a ricadere con una soluzione acquosa di idrato potassico (1 p. di KOH in 1 p. di acqua). Dopo 15-20 minuti di ebollizione, il nitrile è passato tutto in soluzione, ma ancora dopo due ore lo sviluppo di ammoniaca non è finito.

Si lascia raffreddare e si acidifica con acido solforico diluito.

Se la soluzione è molto concentrata si deposita per raffreddamento un po' di acido trimetossi-ftalico insieme col solfato di potassio.

Se la soluzione era abbastanza diluita, rimane tutto in soluzione ed occorre estrarlo con etere o con etere acetico, cosa non molto facile perchè l'acido è poco solubile in questi solventi: occorre fare numerose estrazioni e impiegare molto etere. L'etere o l'etere acetico, dopo distillazione, lasciano come residuo l'acido trimetossi-ftalico bianco cristallino.

Il prodotto è facilmente solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'acetone: è insolubile nel benzolo e nel solfuro di carbonio. Si scioglie facilmente nell'ammoniaca, negli idrati e nei carbonati alcalini.

Il prodotto greggio della reazione si purifica sciogliendolo nell'acqua calda e lasciando svaporare lentamente la soluzione in un essiccatore. Si deposita in cristalli incolori splendenti di aspetto romboidale.

L'acido 3-4-6-trimetossi-ftalico così ottenuto per lenta cristallizzazione dall'acqua, contiene 1 molec. di acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,2946 di sostanza seccata all'aria fra carta, per riscaldamento

a 100° fino a peso costante, diventa bianca opaca e perde in peso gr. 0,0205.

Donde %:

Calcolato per $C_{11}H_{12}O_7 + H_2O$: H_2O 6,57.

Trovato: H_2O 6.98.

La sostanza seccata a 100° dette all'analisi i seguenti risultati: Sostanza gr. 0,2318; CO_2 gr. 0,4395; H_2O gr. 0,1002.

Donde %:

Calcolato $C_{11}H_{12}O_7$: C 51,57: H 4.68.

Trovato: C 51,70; H 4,80.

Per neutralizzare quest'acido (adoperando come indicatore la fenolftaleina) fu impiegata una quantità di NaOH $^N/_{10}$ esattamente corrispondente a due gruppi carbossilici.

Gr. 0,2825 di sostanza consumarono gr. 0,0870 di NaOH (calcolato gr. 0,0882).

Se l'acido cristallizzato dall'acqua oppure l'acido disidratato a 100° si sottopongono al riscaldamento, ingialliscono poco a poco e si fondono a 212–213°. Lasciando raffreddare, il liquido si solidifica e si fonde poi di nuovo alla stessa temperatura.

Introducendo inveee l'acido (disidratato a 100°) in un bagno riscaldato a 180°, mentre si continua a scaldare, si fonde a circa 185° perdendo acqua e solidificandosi di nuovo per fondere poi infine a 212-213°. Quest'ultima temperatura è perciò la temperatura di fusione della anidride dell'acido trimetossi-ftalico.

La trasformazione dell'acido in anidride avviene dunque quando, a circa 185°, l'acido si fonde perdendo acqua oppure poco a poco quando si riscalda lentamente l'acido sopra 100°.

E' da notarsi che un altro campione di acido trimetossi-ftalico, prodotto di un'altra preparazione, si comporta egualmente; però la temperatura di fusione dell'anidride non va oltre 206-208°, forse per traccie di impurezze. Perciò non è da meravigliarsi se l'acido *quasi scolorato*, che Feist ricavò dagli alcaloidi delle radici di Colombo si fonde soltanto a 202°, per piccole quantità di impurezze che (come ammise lo stesso Feist) deve contenere.

L'acido 3-4-6-trimetossi-ftalico, ed anche i suoi derivati, si sciolgono a freddo nell'acido solforico conc. dando soluzioni colorate in giallo: riscaldando, le soluzioni diventano rosso-brune.

Con traccie di HNO_3 le soluzioni gialle nell'acido solforico conc. freddo prendono un colore rosso aranciato che sparisce quando si aggiunge un eccesso di HNO_3.

Nella mia Nota precedente è riferito il comportamento, in identiche condizioni, dell'acido 3-4-5-trimetossi-ftalico, dei suoi derivati e di alcune altre sostanze di costituzione analoga.

Anidride dell'acido 3-4-6-trimetossi-ftalico (formula XII). — Trasformai l'acido in anidride per mezzo del cloruro di acetile, come già feci per l'acido 3-4-5-trimetossi-ftalico. A tale scopo feci disciogliere l'acido in un eccesso di cloruro di acetile a caldo, concentrai la soluzione per riscaldamento a b. m. e feci andar via le ultime traccie di cloruro di acetile e di acido acetico, lasciando stare il residuo nel vuoto in un essiccatore contenente calce viva. Il prodotto greggio che così si ottiene si discioglie completamente nel benzolo a caldo, indizio che non contiene più acido trimetossi-ftalico. Si purifica facendolo cristallizzare più volte dal benzolo bollente. Si ottiene così l'anidride pura che ha l'aspetto di una polvere gialla verdastra chiara: osservata al microscopio appare costituita da piccolissimi aghetti.

Il campione che ho analizzato fondeva a 207-209°.

Sostanza gr. 0,2576 — CO_2 gr. 0,5252 — H_2O gr. 0,1025.

Donde %:

Calcolato $C_{11}H_{10}O_6$: C 55,46, H 4,20

Trovato: C 55,60, H 4,42

È insolubile nell'etere di petrolio, poco solubile nell'etere, più facilmente nell'alcool, benzolo, acetone, cloroformio, etere acetico. Le soluzioni mostrano tutte una bella fluorescenza bleu.

Nell'acqua fredda l'anidride non si scioglie o si scioglie lentamente. Nell'acqua bollente invece si scioglie dando una soluzione scolorata nella quale è contenuto l'acido trimetossi-ftalico.

Immide dell'acido 3-4-6-trimetossi-ftalico (formula XIII). — La preparazione di questo composto si fa in maniera analoga a quella con cui potei avere l'immide dell'acido 3-4-5-trimetossi-ftalico, cioè si fa disciogliere l'acido in una soluzione acquosa di ammoniaca, si fa svaporare a b. m. la soluzione del sale di ammonio formatosi e si riscalda poi il residuo secco con una piccola fiamma finchè, dopo lo svolgimento di ammoniaca, la sostanza è fusa e comincia a svol-

gere fumi bianchi (immide che si decompone e in piccola parte si sublima).

Allora si riprende il prodotto della reazione con acqua calda e la parte rimasta insolubile si fa cristallizzare dall'alcool. Dalla soluzione alcoolica, dopo ebollizione con carbone animale, si deposita per raffreddamento l'immide cristallizzata. Dopo un'altra cristallizzazione dall'alcool, si ha l'immide pura in piccolissimi aghi bianchi fusibili a 244–246°.

Sostanza gr. 0,2476 — N cc. 13,6 (a 25° e 760 mm.).

Donde %:

Calcolato $C_{11}H_{11}O_5N$: N 5,90

Trovato : N 6,09

Si scioglie facilmente in acetone, etere acetico, benzolo e alcool a caldo. La soluzione alcoolica ha fluorescenza bleu.

Provai anche a preparare questa immide riscaldando a b. m. il dician-ossiidrochinon-trimetiletere con H_2SO_4 conc., cioè in condizioni analoghe a quelle con cui Thiele e Günther (loc. cit.) trasformarono il dician-idrochinon dimetiletere in 3–6–dimetossi–ftalimmide.

Ottenni però invece una sostanza che non si fonde neppure a 260°, insolubile nell'alcool, solubile a freddo in una soluzione di carbonato sodico. Si tratta probabilmente di un derivato solfonico di cui ho creduto inutile occuparmi di più.

Anilide dell'acido 3-4-6-trimetossi-ftalico (formula XIV). — Si prepara riscaldando a ricadere con una piccola fiamma per circa un'ora l'anidride con un eccesso di anilina. Dopo raffreddamento si aggiunge acido cloridrico diluito: si deposita così l'anilide insolubile nell'acqua. Si filtra, si lava bene con acqua e si fa cristallizzare dall'alcool. Aghetti di colore giallognolo fusibili a 201°.

Sostanza gr. 0,3055 — N cc. 13 (a 23° e 762 mm.).

Donde %:

Calcolato $C_{17}H_{15}O_5N$: N 4,17

Trovato : N 4,77

Si scioglie nel benzolo, cloroformio, acetone, etere acetico, poco nell'etere: insolubile nell'etere di petrolio.

Le soluzioni non sono fluorescenti: anche in questo caso, dunque, come negli altri rammentati nella mia Nota precedente, si manifesta

l'azione negativa che sul fenomeno della fluorescenza esercitano i gruppi C_6H_5 uniti all'azoto.

Acido 3-4-6-trimetossi-ftalanilico. — Questa sostanza si prepara aggiungendo anilina in leggero eccesso sulla quantità calcolata ad una soluzione dell'anidride nel benzolo e riscaldando a b. m. a ricadere la soluzione per circa due ore. Dopo, si concentra la soluzione e si lascia raffreddare. Si deposita così il prodotto greggio della reazione che si purifica sciogliendolo prima in carbonato sodico, precipitandolo dalla soluzione con acido cloridrico diluito e facendolo infine cristallizzare dall'alcool diluito.

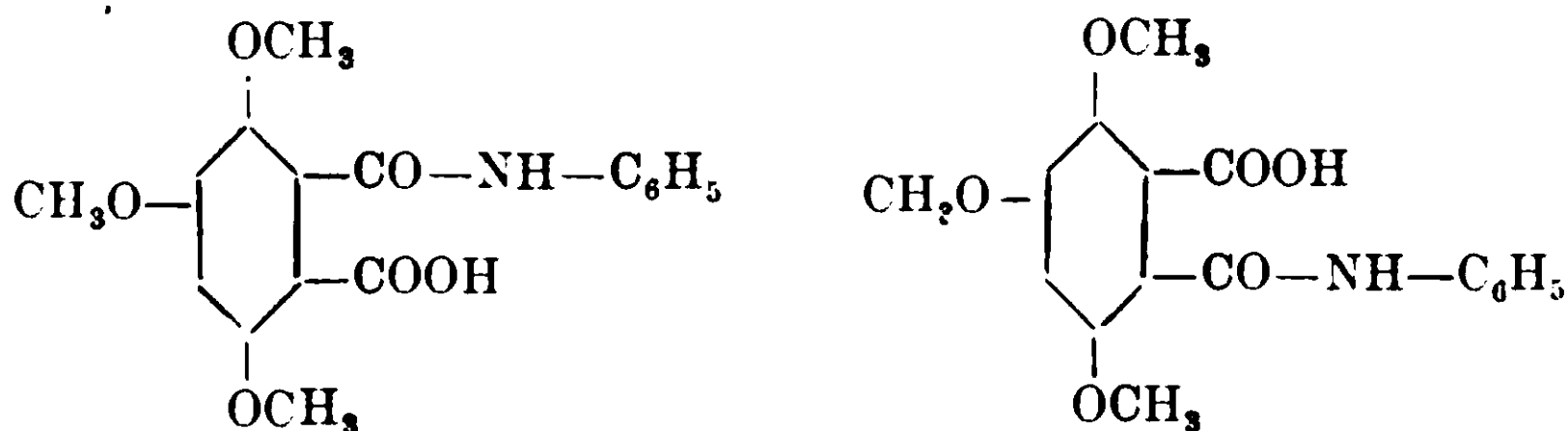
È bianco cristallino fonde a 158-159°.

Sostanza gr. 0,2265 — N cc. 9 (a 24° e 759 mm.).

Donde °/₀

Calcolato $C_{17}H_{17}O_6N$: N 4,23
Trovato : N 4,42

Osservato al microscopio, appare costituito da aghetti uniformi. Si tratta quindi probabilmente di uno solo dei due isomeri.

```
        OCH3                                OCH3
         |                                   |
        /\                                  /\
CH3O—|    |—CO—NH—C6H5           CH3O—|    |—COOH
     |    |—COOH                      |    |—CO—NH—C6H5
        \/                                  \/
         |                                   |
        OCH3                                OCH3
```

che si potrebbero formare per azione dell'anilina sull'anidride delll'acido 3-4-6-trimetossi-ftalico: ma non ho fatto ricerche speciali per decidere quale di queste due formule è da attribuirsi al composto che ho preparato.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone

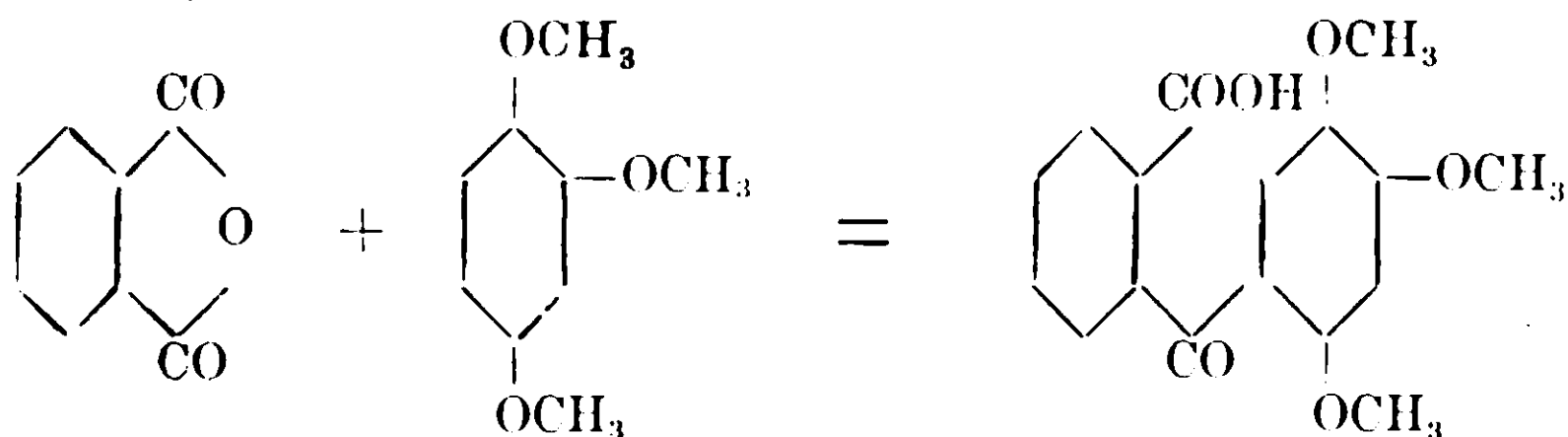
Nota X di G. BARGELLINI

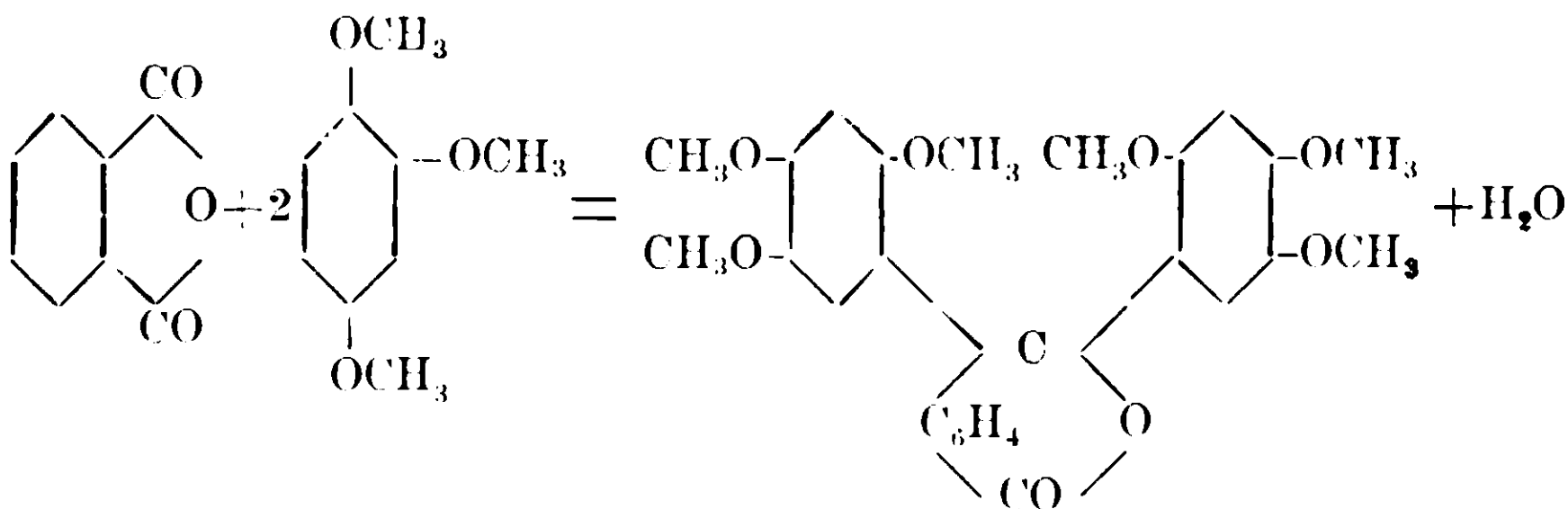
Fra le sostanze naturali che contengono tre ossidrili fenici nello stesso anello benzenico in posizione 1-2-4 (le quali si possono quindi considerare come derivati dell'ossiidrochinone) una delle più importanti e delle più note è la *purpurina*.

Dopo la sua scoperta nel 1827 e dopo che ne fu determinata la costituzione, furono fatte di questa sostanza colorante molte sintesi, tutte però partendosi dall'alizarina o da altri derivati dell'antrachinone. Mai si era tentato di preparare la purpurina partendosi da un composto che già contenesse nella molecola i tre ossidrili fenici in posizione 1-2-4: mancava cioè una riprova che la purpurina fosse da considerarsi come un derivato dell'ossiidrochinone.

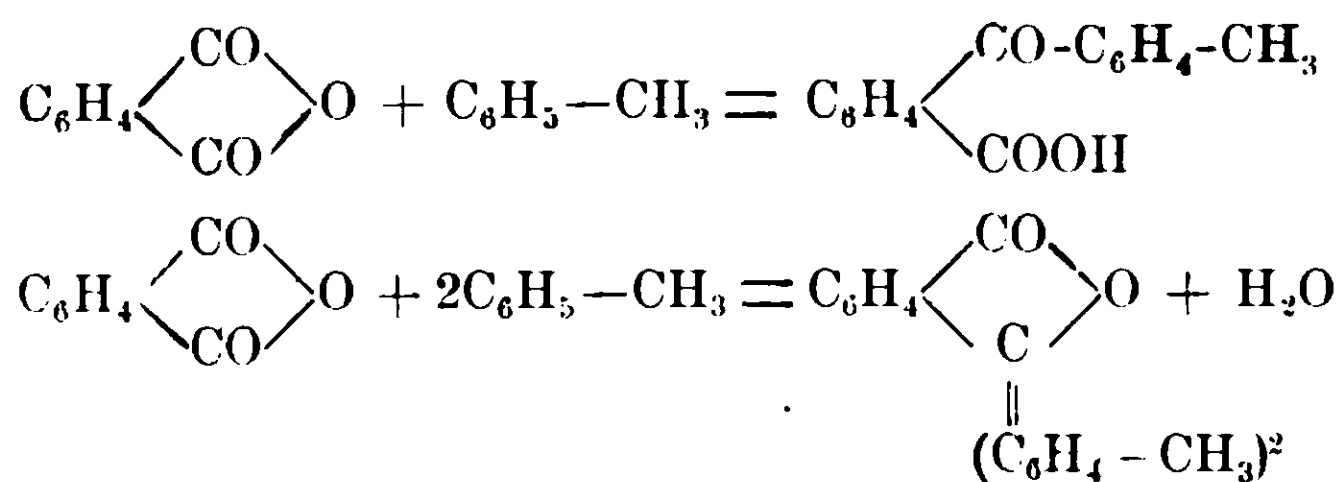
Questa ricerca appunto io ho eseguita: partendomi dall'etere trimetilico dell'ossiidrochinone, sono giunto ad ottenere un etere monometilico della purpurina, identico a quello che si può avere per eterificazione della purpurina stessa con solfato dimetilico.

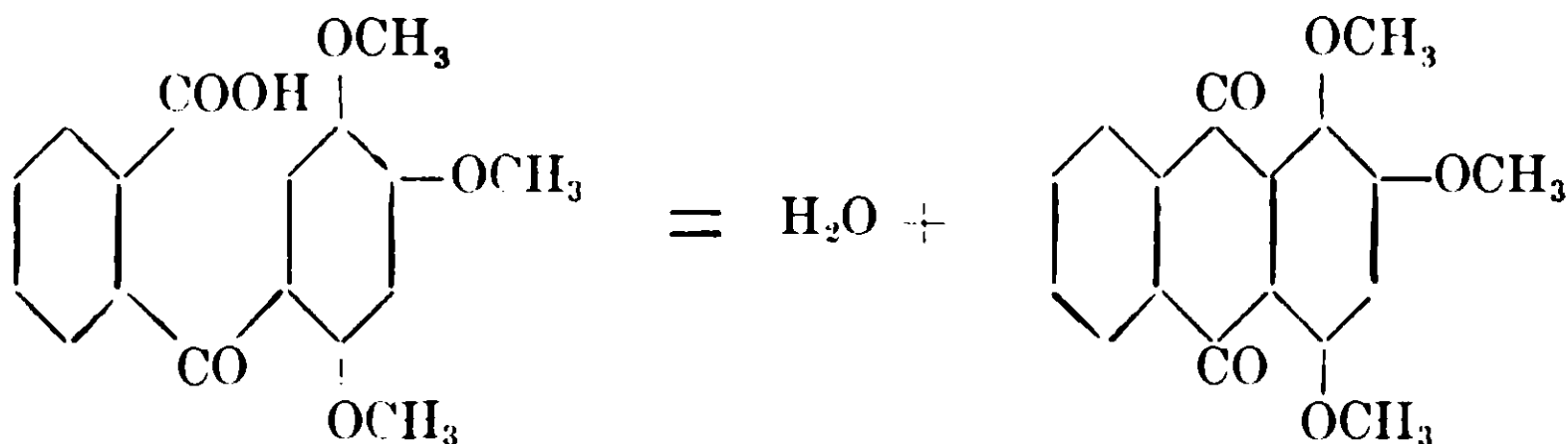
L'ossiidrochinon-trimetiletere reagisce con anidride ftalica in presenza di cloruro di alluminio sublimato formando *acido 2-4-5 trimetossi-benzofenon-2'-carbonico*:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O + C_6H_3(OCH_3)_3 = C_6H_4(COOH)\!-\!CO\!-\!C_6H_2(OCH_3)_3$$

mentre, come prodotto secondario della reazione, si forma *esametossi-difenil-ftalide*:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O + 2\,C_6H_3(OCH_3)_3 = \begin{matrix}[(CH_3O)_3C_6H_2]_2C\\ C_6H_4 \quad O\\ CO\end{matrix} + H_2O$$

La formazione di questa sostanza (che è essenzialmente un derivato del trifenil-metano) è da mettersi in relazione col fatto, molte volte osservato, che quando in certe condizioni si fa reagire con l'anidride ftalica in presenza di cloruro di alluminio sublimato un idrocarburo aromatico (gli eteri dei fenoli si comportano in tali reazioni come gli idrocarburi aromatici) avvengono contemporaneamente le due reazioni che portano l'una a derivati del difenil-metano, l'altra a derivati del trifenil-metano: p. es. da toluene e anidride ftalica si ha [1]

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_6H_5-CH_3 = C_6H_4\langle{}^{CO-C_6H_4-CH_3}_{COOH}$$

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + 2C_6H_5-CH_3 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C}\rangle O + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| $$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (C_6H_4-CH_3)^2$$

L'acido 2-4-5-trimetossi benzofenon-2'-carbonico, come tutti gli acidi benzofenon-o-carbonici perde acqua per azione dell'acido solforico conc. trasformandosi in un derivato dell'antrachinone:

[Formula di struttura: acido trimetossibenzofenoncarbonico (COOH, CO, tre OCH_3) $= H_2O +$ trimetossiantrachinone (CO, CO, tre OCH_3)]

Però l'*etere trimetilico della purpurina* che in tali condizioni si dovrebbe formare, viene parzialmente saponificato dall'acido solforico conc., e come prodotto della reazione si ottiene invece un *etere monometilico della purpurina*, della formola $C_{15}H_{10}O_5$.

Tale saponificazione di due gruppi metossilici avvenuta per azione dell'acido solforico conc. non può far meraviglia, se si pensa che questa è una reazione comune a tutti gli eteri metilici degli ossiantrachinoni.

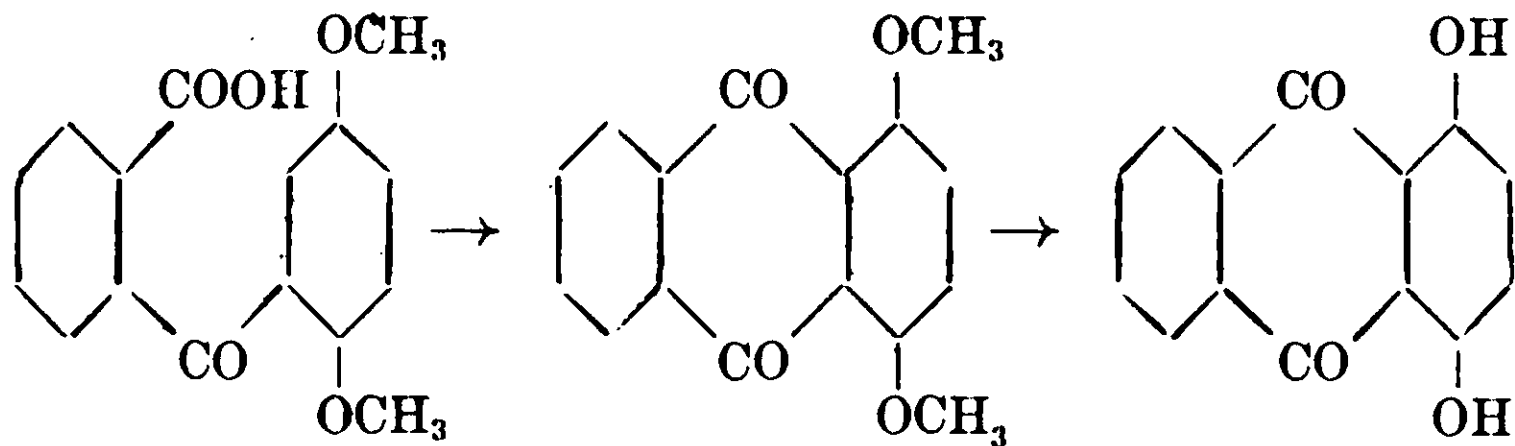
Per riportare un esempio, rammenterò il caso dell'acido 2-5-

[1] Limpricht, A., 299,300 (1898) - Meyer e Jacobson-Lehrbuch der org. Ch. — (1903) II, 2. pag. 68.

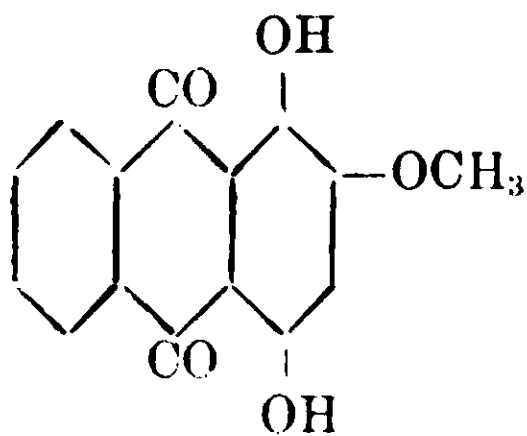
dimetossi-benzofenon-2'-carbonico (1) che, riscaldato per pochi minuti a 100° con acido solforico conc., si trasforma in etere dimetilico della chinizarina: per più lungo riscaldamento invece si saponificano i due metossili e si forma la chinizarina:

OCH_3 COOH OCH_3 CO OH CO

→ →

CO OCH_3 CO OCH_3 CO OH

Da questo e da altri esempi (2) si può dedurre che l'acido solforico conc., anche alla temperatura di 100°, è capace di saponificare i gruppi metossilici degli eteri metilici degli ossi-antrachinoni. Anzi si può dar luce sulla costituzione dell'etere metilico della purpurina che io ho ottenuto, se si osserva che in generale sono saponificati più facilmente i gruppi OCH_3 che stanno in posizione α.

Considerando questo si può, con molta verosimiglianza, attribuire all'*etere monometilico della purpurina*, da me ottenuto, la formula di costituzione seguente:

OH CO —OCH_3 CO OH

Una sostanza di questa formula era stata ottenuta da Perkin (3) trattando il sale potassico della purpurina con ioduro di metile, e poi da Graebe e Bernhard (4) trattando la purpurina con idrato sodico e solfato dimetilico. Questi AA. tenendo conto del fatto che gli ossidrili in posizione α negli ossiantrachinoni sono in generale i più difficilmente eterificabili, avevano attribuita all'etere monometilico

(1) Lagodzinski, B. 28, 117 (1895).

(2) Nourisson, B., 19, 2105 (1886) Bentley e Weizmann. Soc., 93,435 (1908).

(3) Perkin, Soc., 75, 447 (1899).

(4) Graebe e Bernhard, A., 349, 228 (1906).

da essi ottenuto, la formula scritta sopra di etere 2-metilico della purpurina.

La sostanza fu descritta da Perkin col punto di fusione 228-230°. Graebe e Bernhard invece l'ottennero più pura, fusibile a 240°.

La sostanza da me ottenuta si fonde a 240°, come quella di Graebe e Bernhard: anche gli altri caratteri del prodotto da me preparato concordano con quelli descritti dai citati A.A.; onde si può concludere che il composto da me ottenuto è veramente l'etere 2-metilico della purpurina.

Sono rimasti senza resultato alcuni tentativi che ho fatti per ottenere l'etere trimetilico della purpurina, che, come è noto, non si può avere per eterificazione della purpurina. Io cercai, cioè, di eliminare acqua dall'acido trimetossi-benzofenon-carbonico senza saponificare i gruppi metossilici dell'etere trimetilico della purpurina, che dovrebbe essere il prodotto di tale disidratazione. Ma nè riscaldando la soluzione di acido trimetossi-benzofenon-carbonico nello xilolo con P_2O_5, nè facendo reagire quest'acido con H_2SO_4 conc. a freddo, potei mai ottenere l'etere trimetilico cercato.

PARTE SPERIMENTALE.

Condensazione dell'ossiidrochinon-trimetiletere con anidride ftalica in presenza di cloruro di alluminio. — In un pallone fornito di refrigerante a ricadere e chiuso con un tubo a cloruro di calcio, si mettono a reagire 25 gr. di anidride ftalica, 30 gr. di ossiidrochinon-trimetiletere, 25 gr. di cloruro di alluminio sublimato e 200 cc. circa di solfuro di carbonio.

Lasciando stare a freddo, anche per 24 ore, questa mescolanza, si ha un cambiamento appena sensibile: perciò, dopo aver riscaldato a ricadere per 2-3 ore, si fa distillare il CS_2. Quando quasi tutto il solfuro di carbonio è distillato, il miscuglio diviene pastoso di colore verde. Il residuo si riprende con acqua fredda acidificata con acido cloridrico: la massa pastosa verde si trasforma allora in un olio pesante giallastro che a poco a poco si solidifica.

Dopo aver raccolto e lavato con acqua questo prodotto, si fa digerire per qualche ora a b. m. con etere il quale ne discioglie la massima parte che costituisce il prodotto principale della reazione.

Rimane indisciolta una sostanza bianca (*esametossi difenil-ftalide*) che descriverò nelle pagine seguenti.

Acido 2-4-5-trimetossi-benzofenon-2'-carbonico. — La soluzione eterea viene sbattuta con una soluzione diluita di idrato sodico: così rimane disciolto nell'etere l'ossiidrochinon-trimetiletere che era rimasto inalterato nella reazione, mentre nell'idrato sodico si discioglie il prodotto di condensazione insieme all'acido ftalico non combinato.

Aggiungendo acido solforico diluito a tale soluzione alcalina si deposita il prodotto di condensazione come una resina rossastra, mentre l'acido ftalico rimane per la maggior parte in soluzione. Il prodotto greggio della reazione si discioglie poi nel cloroformio per separarlo completamente dalle ultime traccie di acido ftalico che può contenere (l'acido ftalico com'è noto, è insolubile nel cloroformio). Dopo aver fatto distillare il cloroformio, il residuo si purifica poi facendolo cristallizzare più volte dall'alcool diluito. Aggiungendo cautamente acqua alla soluzione alcoolica, si deposita prima la sostanza resinosa rossa. mentre il prodotto di condensazione più puro rimane nelle acque madri e si può far depositare aggiungendo un eccesso di acqua.

Dopo molte cristallizzazioni giunsi ad ottenerlo in aghetti bianchi col punto di fusione 191-192°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2992	— CO_2 gr. 0,7081		— H_2O gr. 0.1434		
Sostanza gr. 0,2545	— CO_2 gr. 0,6034		— H_2O gr. 0.1175		
Donde °/₀ Trovato	C	64,54	H	5,32	
»	C	64,66	H	5.12	
$C_{17}H_{16}O_6$ Calcolato	C	64,56	H	5,06	

Questo acido trimetossi-benzofenon-carbonico è insolubile nell'acqua e nell'etere di petrolio: si scioglie discretamente nel benzolo e nello xilolo, da cui si può ottenere cristallizzato: si scioglie facilmente nell'alcool, nell'etere, nell'acetone e nel cloroformio.

Nell'acido solforico conc. a freddo si discioglie con colorazione verde.

Si scioglie facilmente nelle soluzioni degli idrati e dei carbonati alcalini: non ho però isolato allo stato di purezza nessuno dei suoi sali: ne ho preparato invece l'etere metilico.

Etere metilico dell'acido trimetossi-benzofenon-carbonico. — Si ottiene riscaldando a ricadere per 3-4 ore una soluzione di acido tri-

metossi-benzofenon-carbonico in alcool metilico con poco acido solforico conc. Dopo raffreddamento, si aggiunge acqua e carbonato sodico fino a reazione alcalina: poi si estrae con etere: dopo distillato l'etere, rimane un residuo oleoso quasi scolorato che si solidifica soltanto lasciandolo stare per alcuni giorni in un essiccatore nel vuoto. Si fa infine cristallizzare dall'alcool metilico per aggiunta di acqua: anche in questo caso l'acqua fa depositare dapprima le impurezze colorate, mentre la sostanza pura si può ricavare dalle acque madri.

L'etere metilico ottenuto, quando è puro, è bianco cristallino fusibile a 102-103°.

Sostanza gr. 0,2037; CO_2 gr. 0,4873; H_2O gr. 0,0971.

Donde %:

Calcolato $C_{18}H_{18}O_6$: C 65,45; H 5,45.
Trovato: C 65,24; H 5,30.

E' insolubile nell'acqua, si scioglie facilmente nell'alcool, nell'etere, nell'acetone e nel cloroformio.

Nei carbonati e negli idrati alcalini a freddo non si scioglie: riscaldandolo con una soluzione acquosa di idrato sodico, viene saponificato e passa poco per volta in soluzione: aggiungendo poi acido solforico diluito alla soluzione alcalina, si deposita l'acido trimetossi-benzofenon-carbonico fusibile a 185-190°.

Etere 2-metilico della purpurina. — L'acido trimetossi-benzofenon-carbonico si discioglie in circa 10 p. di acido solforico conc. e si scalda a b. m. La soluzione che dapprima era verde, si colora intensamente in rosso granato, mentre, dopo un po' di tempo, si comincia a sentire odore di SO_2.

Dopo mezz'ora o un'ora la reazione è completa. Gettando la soluzione solforica nell'acqua, si deposita una sostanza polverosa di color rosso vivo. Si purifica facendola cristallizzare più volte dall'acido acetico caldo. Si ottiene come polvere cristallina di colore rosso aranciato, fusibile a 240-242°.

Donde %: Sostanza gr. 0,2231; CO_2 gr. 0,5426; H_2O gr. 0 0792.

Calcolato $C_{15}H_{10}O_5$: C 66,67; H 3,70.
Trovato: C 66,33; H 3,94.

E' insolubile nei carbonati alcalini: si scioglie invece nell'idrato sodico con intensa colorazione rossa bleuastra.

Si scioglie abbastanza bene nell'alcool, benzolo, acetone e cloroformio.

Esametossi-difenil-ftalide. — La sostanza bianca, insolubile nell'etere, che si ottiene (come ho detto a pag. 196) come prodotto secondario nella condensazione dell'anidride ftalica con ossiidrochinontrimetiletere in presenza di cloruro di alluminio sublimato, si può purificare facilmente facendola cristallizzare più volte dall'alcool metilico bollente: si ha così in minutissimi aghi bianchi [1] fusibili a 177-178°.

Sostanza gr. 0,2510; CO_2 gr. 0,6142; H_2O gr. 0,1281.
» » 0,1955; » » 0,4791; » » 0,1048.

Donde %:

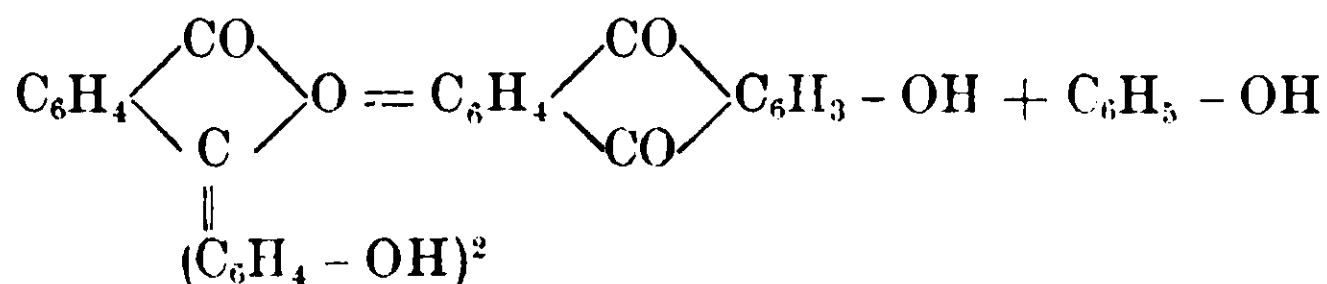
Calcolato $C_{26}H_{26}O_8$: C 66,95; H 5,58.
Trovato : C 66,74; H 5,67;
C 66,84; H 5,95.

E' insolubile nell'acqua, nell'etere e nell'etere di petrolio, molto solubile nel cloroformio, benzolo, acetone.

Nei carbonati e negli idrati alcalini non si scioglie.

Nell'acido solforico conc. si scioglie a freddo con colorazione verde che per riscaldamento diventa rossa.

E' probabile che tale cambiamento di colore sia dovuto alla trasformazione di questa esametossi-difenil-ftalide in un derivato dell'antrachinone (cioè nello stesso etere metilico della purpurina precedentemente descritto) perchè, come è noto, i derivati del trifenilmetano e specialmente le ftaleine, si trasformano, per azione dell'acido solforico conc. a caldo in derivati dell'antrachinone, p. es. la fenolftaleina in ossi-antrachinone [2].

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}\right\rangle O \; (C = (C_6H_4-OH)_2) = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_3-OH + C_6H_5-OH$$

(1) Un isomero di questa sostanza, scolorato, fusibile a 79°, fu preparato da Perkin e Weizmann (Soc., 89, 1657 — C. B. 1907, 1, 407) facendo agire il cloruro di ftalile sul pirogallol-trimetiletere, in presenza di cloruro di alluminio.

(2) Meyer e Jacobson, Lehrbuch der org. ch. (1903), II, 2, pag. 157.

Ma in verità dalla soluzione rossa della esametossi-difenil-ftalide in acido solforico conc. caldo, non mi è riuscito di isolare l'etere metilico della purpurina, la formazione del quale sarebbe da aspettarsi in questa reazione.

Il laureando, Dott. Renato Angelini-Marinucci, mi ha aiutato nella esecuzione delle esperienze descritte in questa Nota e devo qui rammentarlo e ringraziarlo.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Radioattività ed atomi
Nota di GIUSEPPE ODDO

Pubblico in questo periodico integralmente il discorso da me pronunziato il 22 del passato novembre in occasione della festa inaugurale dell'anno accademico dell'Università di Pavia.

Mi son deciso a lasciare inalterata la forma, perchè ai concetti miei nuovi che contiene sull'interessante argomento, che sarebbe penoso isolare dal contesto dell'esposizione dei fatti e delle opinioni altrui, vengono a riattaccarsi la memoria mia seguente ed altre che ho in corso di compilazione.

Signore e Signori gentilissimi,

Nella storia delle scienze s'incontrano periodi nei quali sembra la natura abbia voluto palesarsi a noi con insolita generosità.

Ad uno di questi assistiamo da alcuni anni.

Quando nel 1895 Röntgen [1] fece la causale e meravigliosa scoperta dei raggi X, osservandone l'uscita dalla parte dei tubi a gas rarefatti, così detti di Crookes, che diventa fluorescente per il bombardamento delle scariche elettriche, si pensò potesse esservi relazione tra i due fenomeni [2]. Per dimostrarlo si eseguirono delle ricerche con sostanze fluorescenti alla luce solare, di cui se ne conoscono molte in chimica organica ed inorganica. Numerosi tentativi erano stati compiuti senza riuscita sicura, allorchè venne l'idea al

[1] Sitzsb. Würzb. phys. med. Gesell., dicembre 1895 e Journ. de Phys. S. 3, 106 (1896).
[2] H. Fehling, Neues Handwört. d. Chemie VIII, 1301 (1912).

fisico francese Becquerel [1] di cimentare il solfato d'uranile e di potassio, sale piuttosto non comune.

I risultati non lasciarono più dubbio: avvolgendo uua lastra fotografica di carta annerita, ponendovi sopra alcuni di quei cristalli ed esponendola in tal modo al sole, la trovò sempre impressionata.

Ma intervenne il caso a mostrargli che i raggi venivano emessi dalla sostanza usata, per se stessa: un giorno dopo aver preparato le esperienze nel modo sudetto, il sole comparve poco; e non si mostrò affatto nei due successivi. Pur essendo rimasto tutto conservato in un armadio al buio, il fenomeno si ripetè ancora più spiccatamente del solito, per la maggiore durata d'azione.

Così il 1 marzo 1896 veniva scoperta la radioattività, nome proposto poco più tardi. Allora i nuovi raggi furono chiamati di Becquerel o anche d'uranio, perchè posseduti da esso e da tutti i suoi composti, anche se non fluorescenti.

Questo risultato richiamò subito l'attenzione. Per analogia si cercò se altri elementi possedessero la medesima proprietà: metalli e metalloidi, dai più comuni ai più rari, loro composti dai più stabili ai meno — nulla fu risparmiato.

In tutta questa nuova fase di lavoro emerse presto l'opera di una donna. È una polacca, il cui nome di nascita ancora oggi nelle sue geniali memorie sperimentali, nel mirabile trattato [2], nelle terse conferenze [3] si nasconde dietro quello del marito, chimico anch'esso francese, di cui tutti rammentano la disgraziata fine. Al secolo è quindi la signora Pietro Curie.

Pochi anni prima, nel 1889, a proposito della trattazione della sua tesi di dottorato, aveva dovuto perfezionare un elettrometro per correnti di debole intensità. Di esso pensò d'avvalersi per entrare in quel campo di ricerche, utilizzando l'altra proprietà dei raggi Becquerel, pure comune con quelli X, di rendere l'aria conduttrice dell'elettricità.

Fu questa l'origine del suo successo; poichè il nuovo metodo le permise d'andare avanti con maggiore rapidità di quello fotografico,

(1) Compt. Rend., *122*, 420, 501, 559, 689, 672, 1086 (1896); *123*, 855 e *124*, 800 (1897).

(2) P. Curie. Traité de Radioactivité. I e II, Paris (1910).

(3) Société Française de Physique. Les idées modernes sur la constitution de la matière. Conferences. Paris (1913) 272.

di misurare l'intensità dell'emissione dei corpi nei quali arrivava a trovarla e stabilire confronti.

Nel 1897 riusciva a dimostrare che la radioattività nei vari composti dell'uranio è proporzionale alla quantità di metallo che contengono, come Becquerel aveva saputo intravedere.

L'anno appresso, contemporaneamente a Schmidt [1] ed a reciproca insaputa, trovava che anche il torio, sia libero che combinato, emette raggi analoghi.

In questa occasione propose di chiamare radioattività il nuovo fenomeno, e radioattive le sostanze che lo mostrano.

Ma un fatto ancora più importante scopriva qualche mese dopo. Studiando vari minerali trovò quelli d'uranio più radioattivi del metallo stesso: alcune varietà di pechblenda, che contengono il 75 % di ossido, assieme a quasi tutti gli altri metalli. lo erano quasi quattro volte di più; la calcolite, fosfato di rame ed uranio, circa due volte, e così via; mentre questo sale preparato per sintesi risultava due volte e mezzo meno attivo. Altrettanto constatava con quelli di torio.

E poichè essa riteneva fin d'allora la radioattività proprietà atomica. comprese che quei minerali dovevano contenere nuovi elementi più radioattivi dei due allora noti, ed assieme col marito si accinse subito a ricercarli.

Impiegarono la pechblenda di Boemia e procedettero alla separazione come nel comune metodo d'analisi, osservando però in quale precipitato avveniva concentrazione di radioattività. Dopo i primi tentativi si videro costretti a partire da tonnellate di minerale, o, per economia, anche da scorie.

In Italia, dove è buon uso attribuire tutte le nostre colpe a mancanza di mezzi, non sarà inutile rammentare che a quel lavoro, davvero immane, si dedicarono per circa tre anni in una misera officina da vetraio di una scuola industriale di fisica e chimica di Parigi [2], nella quale d'inverno erano visitati dalla pioggia e costretti, malgrado il riscaldamento insufficiente, ad aprire le finestre per fare uscire i copiosi gas puzzolenti ed irritanti prodotti dalle reazioni.

Ma li sorreggeva la sicurezza del successo, che per mezzo della radioattività vedevano avvicinarsi a grado a grado; finchè molto in-

(1) Annalen der Physik. (1898).
(2) Chem. Zeitung, *35*, 1362 (1911).

tensa riuscirono a trovarla nel precipitato, che avrebbe dovuto contenere soltanto il bismuto, e poi in quello del bario.

Due elementi nuovi venivano così localizzati e più tardi descritti. Se radio fu chiamato il secondo di essi in omaggio alla nuova proprietà della materia, non poteva essere che polonio per la Curie il nome del primo, a ricordo della disgraziata sua patria d'origine — polonio, nome che reintegra ciò che si tiene violentemente diviso, nome che afferma e sfida, la cui virtù fatidica nessuna ala di tempo varrà più a disperdere!

Onore a questa donna, e sia il nostro ancora oggi, come sempre, onore augurale.

Un terzo elemento radioattivo isolò poco tempo dopo Debierne pure dalla pechblenda, al quale diede il nome d'attinio.

Si trovano tutti e tre in quel minerale in una quantità così sparuta da raggiungere l'incredibile. La spettroscopia, considerata fino allora come il più sensibile mezzo d'analisi, era ben lungi di permettere di scoprirli; la sua efficacia essendo risultata circa 5000 volte inferiore di quella della radioattività. Soltanto con un campione di cloruro di bario radifero ch'emetteva circa 60 volte più dell'ossido d'uranio si riuscì ad osservare una prima riga, la più caratteristica, (λ = 381 $\mu\mu$, 47). Per trovarne altre due, fra le molte, occorse un prodotto 900 volte più radioattivo.

Da un buon minerale si ricava per tonnellata circa un decigrammo di radio e due centesimi di milligrammo di polonio (1); e per quest'ultimo bisogna lavorare con sufficiente sveltezza per non perderlo; perchè quasi la metà sparisce in circa 200 giorni, per la ragione che diremo. Il bromuro di radio, che contiene del nuovo metallo poco più della metà, costava sino a poco tempo addietro L. 400 il milligrammo. Oggi i rivenditori, prudentemente, hanno cancellato dai loro cataloghi anche questa cifra, con la quale un grammo di radio avrebbe avuto il non dispregevole valore di L. 666000!

II.

I metalli radioattivi venivano scoperti in un momento in cui il terreno si trovava mirabilmente preparato per studiarli, e più per lavori recenti che antichi.

(1) Fr. Soddy, Revue scientifique, 302 (1913).

Malgrado le molteplici analisi dell'aria, eseguite dai tempi di Scheele e Lavoisier in poi, soltanto nel 1894 Rayleigh e Ramsay [1]) vi avevano trovato l'argon, gas inerte; e, subito dopo, sino al 1898, Ramsay e Travers altri quattro elementi, della medesima natura; tra i quali eccezionalmente importante l'elio, che l'analisi spettrale nel 1869 aveva svelato nella cromosfera del sole, e da ciò il suo nome; mentre sulla terra nel 1882 ne aveva visto soltanto lo spettro il nostro Palmeri, durante quell'eruzione del Vesuvio. Anche Ramsay dunque si trovò bene in armi all'insorgere di queste ricerche.

Preparazione non meno importante si maturava in fisica. Lo studio delle scariche elettriche nei tubi a gas rarefatti non aveva progredito più di molto dopo le mirabili ricerche di Crookes del 1879 ([2]). Nessun interesse aveva destato nel 1886 la scoperta di Goldstein dei raggi anodici; e nemmeno l'altra di Lenard, nel 1894, di poter fare uscire i raggi catodici, chiudendo l'anticatodo con una foglia d'alluminio dello spessore di mm. 0,003,

Ma quando nell'anno successivo comparve quella del tutto inattesa di Röntgen, s'impegnò una vera gara di ricerche, a cui parteciparono con parziali successi parecchi nostri fisici, per conoscere di qual natura fossero quelle tre varietà di radiazioni.

La risposta non si fece molto aspettare. Nello stesso anno I. Perrin dimostrava sperimentalmente che i raggi catodici sono dati da corpuscoli portanti elettricità negativa. Per caratterizzarli si pensò a misurarne la massa, la velocità e la carica elettrica. Il problema era difficile; ma in meno di tre anni I. I. Thomson, inglese, ne diede per il primo la soluzione, utilizzando i loro effetti termici, magnetici ed elettrici ([3]).

E fece opera delle più brillanti della fisica moderna. Ne rammenterò qui, a titolo di curiosità, la determinazione diretta della carica, raggiunta riuscendo a contare il numero di vescicole contenute

([1]) W. Ramsay, Les Gaz de l'Atmosphère. Paris 1898.

([2]) W. Crookes. Annales d. Chim. et Phys., 5, XIX, 1880, ed Atti Congr. chim. appl. Berlino 1913, Vol. V.; A. Righi, La moderna teoria dei fenomeni fisici, Bologna 1904; Idem., La materia radiante ed i raggi magnetici, Bologna 1909; Murano. Luce e raggi Röntgen, Milano 1898; O. Manville, Les Decouvertes modernes en Phys., II ed. Paris 1909; H. C. Jones, The electr. Nature of Matter a Radioactivity, II ed. New Jork 1910; P. Drumeaux, La théorie corpusculaire de l'Electricité. Paris 1911.

([3]) J. J. Thomson. The corpuscular Theory of Matter, London 1907.

in un dato volume di nebbia (circa 30.000 per cmc.!), e con esso di quelle particelle che ne formavano il nucleo, ordinariamente fornito dal pulviscolo atmosferico.

Da queste misure è venuto un eloquente linguaggio di cifre. Per i raggi catodici risultarono la velocità di non meno di Km. 30,000 al secondo, cioè mille volte maggiore di quella della terra nella sua orbita, e la decima parte della luce, che è però non di spostamento di masse, bensì di propagazione di onde; — la carica pari a quella di tutti i ioni monovalenti nell'elettrolisi (10^{-19} coulomb); — e la massa invece circa 1700 volte inferiore dell'atomo d'idrogeno, la più piccola fino allora conosciuta.

Fu quest'ultima un'indicazione d'eccezionale importanza. Da lungo tempo si attribuiva alla corrente elettrica il carattere di fluido. Maxwelt, Helmoltz ed altri, dal fatto che nell'elettrolisi la carica delle particelle, o ioni, che la trasportano, è per tutti una quantità costante (96540 coulomb gr. - vai.) qualunque sia la loro natura, ovvero un multiplo intero di essa, avevano ritenuta l'elettricità di costituzione atomica.

Che cosa potevano rappresentare i corpuscoli catodici tanto piccoli, ma così carichi. se non gli atomi dell'elettricità negativa per se stessi?

Nessun dubbio sollevò questa interpretazione; ed, accettando la proposta già fatta da Stoney, l'atomo d'elettricità, così scoperto, fu chiamato elettrone.

Uscendo dai tubi Crookes conservano le loro proprietà e penetrano nell'aria fino a circa cm. 5; mentre il loro effetto di renderla conduttrice dell'elettricità — cioè ionizzarla — si fa sentire ancora a cm. 30 dalla finestra,

Molto minore fu trovata la velocità per i raggi anodici, Km. 300 per secondo, con la carica positiva e la massa della grandezza di quella degli atomi materiali.

I Röntgen in fine risultarono costituiti non da corpuscoli, bensì da onde elettromagnetiche, generate, come avviene in tutti i casi analoghi, dalla deviazione rapida che subiscono gli elettroni all'anticatodo. Sono simili quindi ai raggi della luce; ma non meno di cento volte più sottili degli ultravioletti, i più piccoli fino allora conosciuti, non visti dal nostro occhio. Da ciò il loro grande potere penetrante.

III.

Con tale preparazione lo studio dei nuovi elementi potè progredire con mirabile rapidità.

Dei tre si riuscì presto ad ottenere allo stato puro il radio, prima sotto forma di sale, e più recentemente anche di metallo libero.

A guardarlo sotto certi aspetti si potrebbe giudicare uno dei tanti elementi diro così, d'ordine; col suo peso atomico 226,4, la valenza e tutto il comportamento chimico, che lo hanno fatto classificare nel gruppo nei metalli alcalino terrosi, al di sotto del bario, del quale ripete le proprietà — da quella del metallo sino alla solubità dei sali, dalla loro acqua di cristallizzazione alla forma cristallina ecc. Si sarebbe potuto descrivere a priori. sistematicamente, un ecabario coi medesimi caratteri, come si era fatto con un ecaalluminio ed un ecasilicio, ai quali corrisposero del tutto il gallio ed il germanio, quando furono scoperti.

La sua importanza risultò grandissima invece per le proprietà che non si era in grado di prevedere. E non si poteva, perchè il radio e tutti gli altri elementi radioattivi si trovano al confine dell'imprevedibile, coi loro pesi atomici che sono i più elevati finora noti. Viene difatti prima l'uranio con 238,5; secondo il torio con 232,4; e terzo il radio con 226,4; ed intercalati o disposti poco dopo i rimanenti, sino ad arrivare ai primi corpi non radioattivi: il bismuto 208, ed il piombo 207,10.

Nessuno fino allora aveva osato domandarsi oltre quel limite di quali fenomeni si avvalesse la natura per continuare il suo ciclo evolutivo sia nella grandezza delle masse atomiche che nelle proprietà.

Il mezzo ignorato era la demolizione!

Applicando ai raggi emanati dal radio i procedimenti d'analisi che avevano fornito così buona prova per quelli dei tubi Crookes, si riuscì presto a caratterizzarli. Per mezzo del campo magnetico si poterono dividere in tre fasci diversi: α, β e γ, deviati i primi di poco in un senso, i secondi di molto in senso opposto e gli altri affatto dal loro cammino rettilineo.

Determinandone di ciascuno pure la carica elettrica, la massa e la velocità, risultò completa analogia dei raggi α con quelli anodici, con massa 4, cioè corrispondente al peso atomico dell'elio, e doppia

carica elementare positiva; dei β con i catodici o elettroni; e dei γ con i Röntgen dei tubi sudetti, e com'essi prodotti in forma secondaria dai β, ai quali li troveremo sempre associati. Il radio quindi ripete da se stesso tutta l'opera provocata nei tubi Crookes dalle forti scariche elettriche. Inoltre tutti i suoi raggi possiedono corrispondente maggiore velocità, sino a circa 100 volte più i primi e 10 i secondi; e quindi maggiore penetrabilità, che li mette in prima linea in tutte le azioni fisiche, chimiche e fisiologiche.

Singolarmente presi poi la penetrabilità dei raggi α è piccola, a causa della loro massa; ma dove arrivano riescono i più attivi, perchè i più ricchi di energia; grande è invece nei β; e grandissima nei γ, tanto da impressionare una lastra fotografica attraverso diversi strati di metallo. Da ciò la loro distinzione, entrata in uso, in raggi attivi e penetranti.

Per gli altri elementi radioattivi i risultati, presi insieme, non si mostrarono diversi; più tardi si vide che alcuni emettono soltanto raggi α ed altri β e γ; e che il numero dei primi, e la velocità e penetrabilità di tutti varia alquanto col mutare della sorgente.

*
* *

Mentre queste ricerche si andavano compiendo, un altro ordine di fatti venne alla luce, che portò alla scoperta della produzione e distruzione continua degli elementi radioattivi e della legge che governa questi fenomeni.

Nel 1900 Crookes, trattando i sali d'uranio, purificati da qualche mese, con alcuni solventi, e cioè un eccesso di soluzione di carbonato sodico, ovvero con etere, ne trovò piccola parte insolubile. Esaminata coi metodo fotografico, possedeva quasi tutta l'attività del prodotto iniziale. Era dunque un nuovo corpo, fortemente radioattivo. Lo chiamò « uranio X ».

Poco dopo Becquerel confermò questa scoperta; ma mostrò che l'uranio dopo circa un anno aveva ripreso a poco a poco l'attività iniziale, e quello X l'aveva perduto,

Osservazioni analoghe fecero nel 1902 Rutherford e Soddy col torio, nel quale il processo si compie in un mese [1].

[1] E. Rutherford, Radioactity. II ed., Cambridge, 1905; Radioaktive Substauzen und ihre Strahlungen, Leipzig 1913.

Ma questi due ricercatori andarono subito più oltre. Studiando i due processi in funzione del tempo, trovarono che tutti si svolgono secondo la nota legge esponenziale delle reazioni monomolecolari irreversibili, che posso esprimervi dicendo. « Se il tempo cresce in progressione aritmetica, la quantità di sostanza diminuisce in progressione geometrica ».

Questa dimostrazione diede nelle loro mani un potente mezzo di analisi, di cui in quel momento si sentiva davvero bisogno per rimuovere molte difficoltà. E se ne seppero avvalere!

— Uno dei fenomeni che destava allora maggiore interesse era la così detta « radioattività indotta » cioè, l'attività che acquistano tutti i corpi in vicinanza di sali di radio, d'attinio o di torio; e che perdono allontanandoli, nel tempo di due ore pel primo, poco più pel secondo e di due giorni pel terzo.

Era stato scoperto dai Curie col radio nel novembre del 1899, e da Rutherford col torio nel gennaio del 1900.

Fin dalle prime esperienze questi l'aveva attribuito allo sviluppo da quei corpi, oltre dei noti raggi, d'un gas anch'esso radioattivo, che a guisa d'un profumo, spargeva tutto intorno quella proprietà; e l'aveva chiamato emanazione. Varie ed eleganti esperienze rendevano attendibile quest'ipotesi, tra le quali notevole la perdita a —150° della attività dell'aria, ed il ricupero col riscaldamento successivo, che ne indica la condensazione a quella bassa temperatura.

La prima dimostrazione decisiva poterono darla quando osservarono che la decrescenza dell'attività ubbidiva del tutto a quella legge. Il successo completo venne poco più tardi. Ne ritorneremo a parlare.

— Chi di voi non conosce qualcuno di quegli insetti, come per esempio il baco da seta, che all'epoca degli amori mettono le ali e diventano farfalle; e compiuta questa funzione, le perdono e s'incapsulano o muoiono?

Altrettanto avviene con gli elementi radioattivi: ad un dato momento della loro esistenza diventano anch'essi volatili, trasformandosi nei gas emanazione sudetti, per diffondere nell'aria, nelle acque nel suolo questa meravigliosa proprietà della materia, di cui vogliamo sperare medici e naturalisti ci narreranno presto gli auspicati benefici effetti. Dove sono arrivati si fissano, come sostanze solide, quasi

per completare meglio questa loro missione, pur essa d'amore; poi spariscono, entrando della folla degli altri elementi inattivi.

Tutta questa evoluzione Rutherford e Soddy seppero intuire e subito dimostrare.

Riuscirono a far raccogliere tali supposti precipitati su un mezzo limitato, ch'era un filo o una piccola bacchetta di platino, posta come elettrodo negativo dentro una scatola metallica — elettrodo positivo — contenente un composto di uno di quei tre elementi, che sviluppano emanazione. Col torio, p. es., ebbero così un deposito sino a 10000 volte più radioattivo del prodotto impiegato per produrlo.

E su questi precipitati, talvolta appena percettibili, svolsero tutto un meraviglioso tessuto di analisi, nel quale l'indagine chimica viene aiutata da quella fisica ed avvalorata dalla ricerca matematica con l'applicazione della legge esponenziale ai casi di miscugli di due o più sostanze. Dal confronto delle curve prevedibili con quelle sperimentali e dall'insieme dei fatti poterono dedurre come varia nei singoli tempi il numero dei componenti il sistema e quale sia la durata di ciascuno.

Ne riscontrarono sei con l'emanazione del radio, due con quella del torio e dell'attinio. In ciascuno di essi videro un nuovo elemento, formatosi da un altro o per perdita di raggi α, che già supponevano fossero atomi di elio, e quindi con diminuzione corrispondente di peso atomico, ovvero di elettroni imponderabili. Li chiamarono coi nomi dei tre elementi d'origine, radio, torio o attinio, più le lettere dell'alfabeto, a partire da A, con le quali li avevano indicati durante l'analisi matematica. Tale nomenclatura venne adottata.

Nacquero in tal modo le attuali quattro serie e la teoria sulla radioattività, fondata sulla disintegrazione graduale degli atomi, che Rutherford e Soddy formularono nel 1903, per interpretare tutti i fenomeni e disciplinare la ricerca.

E quanto solide ne fossero le basi risultò dagli ulteriori avvenimenti.

Nel medesimo anno Ramsay e Soddy (che aveva lasciato il laboratorio di Rutherford), nel cercare di descrivere lo spettro dell'emanazione del radio, lo videro sparire dopo alcuni giorni e subentrare quello dell'elio. Veniva così, pure quasi da se, quella tanto desiderata ed interessante prova sperimentale. Lo stesso risultato si

ebbe col radio, ed in generale con tutti gli elementi ch'emettono raggi α.

Nel 1907 il chimico americano Boltwood estrasse dalla pechblenda ancora un altro elemento radioattivo, il quale, perdendo un atomo di elio, si trasforma in radio, di cui è il progenitore diretto; e lo chiamò ionio.

Nel medesimo anno il chimico tedesco Hahn trovò tre nuovi elementi di passaggio dal torio al torio X, e li chiamò mesotorio 1 e 2 e radio-torio; mentre venivano descritti un torio ed un attinio B.

Ma il successo più brillante si ebbe nel 1909, quando sia Rutherford che Ramsay e Grey riuscirono a separare l'emanazione del radio. E vi arrivarono con quantità inverosimili; perchè gr. 1 di radio, di cui nessuno di loro potè disporre, ogni tre o quattro settimane fornisce solo mmc. 0,6 di emanazione a 0° e 760 mm. Tuttavia immaginando mezzi sensibilissimi, come p. es., una bilancia che segnava il milionesimo di milligramma per determinare la densità, arrivarono a darne una descrizione, che può dirsi davvero completa (dal p. e. — 65° a 760 mm., al p. f. — 71°, a parecchi caratteri di solubilità, all'inerzia a reagire come i gas rari dell'aria etc.).

Determinandone il peso atomico lo trovarono 222,4. Sommando questo valore con 4, p. a. dell'elio, si ha esattamente 226,4 p. a. del radio. La teoria di Rutherford e Soddy non poteva ricevere dimostrazione più precisa, nè il fenomeno della radioattività luce più piena!

In questa occasione Ramsay chiamò l'emanazione del radio anche col nome di « niton ».

Risultati analoghi, malgrado le difficoltà ancora maggiori da superare, non tarderanno forse a venire con gli altri elementi.

Caratteristico intanto è per tutti il fatto che con nessun mezzo fisico o chimico, per quanto potente, di cui si è potuto disporre, si è riusciti a modificare il processo di disintegrazione, né per qualità nè per quantità. Si sono tentate invano le più alte e le più basse temperature e pressioni, i più potenti campi magnetici ed elettrici etc. Perciò si sono potuti raccogliere delle costanti di nuovo ordine.

— Si sapeva, p. es., che il solfuro di zinco quando è colpito dai raggi α emette delle scintille. Limitandone la produzione ed osservandone il bel fenomento al microscopio, si è rimasti convinti che ad ogni scintilla corrispondeva un proiettile. Contandole, si è potuto sapere il numero degli atomi di elio forniti da un peso noto di radio

che risultò concordante con quello ricavato dalle deviazioni balistiche subite da un elettroscopio. Gr. 1 di questo elemento puro in un minuto secondo ne emette 34 bilioni ($3,4.\ 10^{10}$). Nessuna mitragliera di frequenza eguale saprà mai costruire l'uomo! Tuttavia insieme presi rappresentano una quantità ponderale estremamente piccola, e cioè la cinque trilionesima parte di quanti ne occorrono per averne un grammo.

— Ci è noto, per varie vie, che il peso atomico d'un elemento, (o il peso molecolare di una sostanza), preso in grammi contiene 620 bilioni di bilioni di particelle ($62.\ 10^{22}$, il così detto numero di Avogadro). Immaginando che a ciascun atomo d'elio emesso ne corrisponda uno di radio decomposto, è bastato dividere il numero di atomi contenuti in un grammo del metallo ($62.\ 10^{22}$: 226,4) per quello delle particelle emesse in un secondo per ricavare la durata della vita del radio. Risultò di 2880 anni — un po' più lunga dell'immortalità di alcuni nostri accademici!

Per gli altri questo valore si è potuto determinare mediante la legge esponenziale di cui ho parlato, studiando in ciascuno direttamente o indirettamente la decrescenza della loro radioattività

Sono veri cronometri infallibili, che fornisce la natura, non certamente a buon mercato; di carica da sodisfare qualunque esigenza, perchè varia da $\frac{1}{500}$ di secondo, durata dell'attinio A, ad otto bilioni di anni, che è quella dell'uranio. Si è cercato trarne partito per calcolare l'età dei minerali che li contengono.

Ma già fin da ora di questa somma di ricerche incominciano a comparire in letteratura certi aspetti strani. Aprendo il pregevole manualetto di Soddy sulla « Chimica dei radioelementi » [1] ecco quanto si legge a principio di ogni capitolo, p. es. di quello del radio:

RADIO

Peso..... atomico	: 226,4
Elemento padre	: ionio
» figlio	: niton
Parente più prossimo	: bario
Durata della vita	: 2880 anni
Professione (traduzione libera)	: emettere raggi α, β e γ a tanti al secondo!

Siamo, come si vede, in pieno ufficio di stato civile!

(1) Fr. Soddy, Die Chemie der Radio-Elemente, Leipzig, 1912.

Però non tutte le relazioni di parentela si son potute finora dimostrare; molte putative ne restano specialmente al principio ed alla fine della serie. P. es. dell'uranio si conosce che dà l'uranio X_1, di cui s'ignorano le sorti; mentre tutto fa ritenere si debbano concatenare con quelle dell'ionio e del radio da una parte, e dell'attinio dall'altra, coi quali si trovano sempre assieme nei minerali, ed in grande preponderanza. Similmente degli ultimi termini delle tre serie lunghe sembra oramai quasi assicurato soltanto che il polonio sia radio F; e perdendo ancora un atomo di elio, si trasformi nel vile piombo. Nulla si sa degli altri due.

Un'altra caratteristica interessante della quale vorrò ancora parlarvi è che tutti questi corpi, se termicamente isolati, presentano temperatura superiore e quella dell'ambiente. La misura è stata fatta coi sali di radio. Sviluppano 118 piccole calorie per grammo di metallo ed ora, cioè quante ne occorrono per riscaldare gr. 10 di acqua da 0° a 11°,8; e per ogni grammo di radio interamente decomposto tre milioni di grandi calorie, pari a quelle fornite dalla combustione di quintali cinque di carbone.

Questo fenomeno e la grande velocità sudetta dei proiettili, elio ed elettroni, si sono spiegati facilmente ammettendo la disintegrazione avvenga nei singoli atomi in forma esplosiva.

Se si pensa però che gr. 1 di nitroglicerina [1] nel decomporsi istantaneamente e rumorosamente sviluppa quasi una caloria e mezza, non si può fare a meno di dire che anche per la materia così detta bruta le crisi più gravi sono quelle lente, silenziose, interne; come per l'animo umano.

Su questo fenomeno si sono fondate parecchie ipotesi per spiegare la temperatura della terra, del sole e così via.

Ma è tempo di domandarci: A tali crisi non partecipano affatto gli altri ottanta atomi prima conosciuti?

Una debole emissione spontanea di elettroni (circa un millesimo di quella dell'uranio) si è riscontrata soltanto nel potassio e nel ru-

[1] Gr. 1 di nitroglicerina contiene quasi tante molecole quanti atomi gr. 1 di radio, essendo 226,4 il p. a. di questo e 227 il p. m. dell'altra. Dividendo per questi valori la sudetta costante di Avogadro 62.10^{22}, risulta il numero di particelle 373.10^{19}.

bidio. Viene provocata poi più o meno facilmente, sembra, in tutti i metalli dalla luce ordinaria o meglio da quella ultravioletta, da temperature molto elevate, dagli urti e pare anche da rarefazioni estreme, secondo mie osservazioni ancora inedite, e così via.

Ma intorno a questi elementi ben diverse notizie vanno sorgendo, ed oramai accumulandosi. Sono dovute a lavori degli ultimi sette anni di Ramsay e della sua scuola [1], e di qualche altro inglese.

Egli avrebbe trovato che sotto l'influenza dell'emanazione del radio l'acqua si trasforma in neon; il rame in litio; il sicilio, lo zirconio, il titanio, il torio ed anche il piombo in carbonio, raccolto come anidride carbonica.

Però di queste trasformazioni le prime due non furono confermate dalla Curie e da Rutherford; e delle ultime neanche l'autore si sente del tutto sicuro.

Con l'emanazione del radio è ritornato dunque il sogno della pietra filosofale degli alchimisti del medio evo, che doveva convertire tutti i metalli in oro; e non questo soltanto!

Altri risultati sarebbero stati ottenuti durante quest'anno per mezzo dei tubi Crookes, i quali ancora oggi continuerebbero a mostrarsi sorgente inesauribile di fatti assolutamente nuovi e sempre interessanti.

Collie e Patterson avrebbero osservato in atmosfera d'idrogeno la formazione d'elio e neon. Le esperienze furono ripetute da Ramsay, il quale, usando elettrodi d'alluminio, avrebbe visto che la presenza di tracce d'umidità facilita la formazione di neon. Nelle medesime condizioni e con idrogeno secco, rivestendo il catodo di zolfo, avrebbe ottenuto dell'argon; e con selenio del cripton. Questi fatti potrebbero trovare riscontro in alcuni risultati interessanti ottenuti da Ch. Moureu studiando l'emissione di gas inerti dalle sorgenti naturali. [2]

Nel febbraio scorso poi I. I. Thomson avrebbe osservato, sempre nei tubi Crookes, un nuovo elemento, a peso atomico 3.

E tutto ciò mentre gli astronomi, oltre il noto coronio, ancora

(1) **W. Ramsay,** Rendiconti della Società chim. ital., S. II, Vol. V **145-150** e Révue Scientifique, 2° **sem. 545 (1913)**; Moniteur Scient., 626 e **628 (1913)**.

(2) Journ. de Chimie Pysique, XI, **65-152.**

cittadino soltanto del sole, credono trovare altri nuovi elementi nei corpi celesti, quale il così detto nebulio nelle nebulose (1).

Ogni giudizio su queste ultime ricerche sarebbe prematuro.

IV.

Da quanto ho detto sembra siano risultati due fatti di natura opposta: da una parte la costituzione atomica dell'elettricità; dall'altra invece la disgregazione degli atomi materiali, per tutto il secolo scorso ritenuti indivisibili, e perciò chiamati con questo nome.

Tale contradizione è apparente e riguarda soltanto il senso etimologico della parola. In realtà le nuove scoperte hanno servito a farci meglio conoscere gli atomi e ad aumentarne l'interesse (2).

Abbiamo visto infatti che, pure se destinati a disgregarsi in un tempo più o meno lungo, come quelli sicuramente radioattivi, prima della decomposizione mantengono costanti peso e proprietà; e dopo ciascuno di essi fornisce soltanto e sempre due o tre varietà di particelle, di massa e proprietà pure costanti, cioè altri atomi.

Li avevamo creduti un tutto omogeneo, amorfo, o al più qualcuno di configurazione geometrica; invece la radioattività ce li ha dimostrati come degli organismi; e dobbiamo dire davvero delicati e complessi, se alle loro funzioni si sono potuti attribuire, ed ogni giorno con maggiore successo, fenomeni elettrici e magnetici, ottici e termici; malgrado la loro estrema piccolezza.

E però molti si sono domandati: Quale può essere la loro struttura?

Come avviene sempre, in mancanza di fatti hanno abbandonato le ipotesi, dirette allo scopo di spiegare fenomeni diversi. Ma con quanto poco accordo sarà facile giudicarlo da alcuni cenni.

1. I. Thomson immagina gli atomi formati da una sfera uniformemente carica nel suo volume d'elettricità positiva, con dentro gli

(1) Moniteur scientifique 145 (1913).

(2) L'ossigeno, come è noto, fu così chiamato come generatore di acidi (da ὀξύς = acido e γεννάω = formo), ed invece produce anche sostanze di carattere perfettamente opposto, cioè le basi. La parola azoto (da α privativo e ζωή = vita) potrebbe far credere che quell'elemento fosse contrario alla vita: invece abbonda dove essa è più intensa. Malgrado tali incongruenze i due vocaboli sono rimasti in uso, col nuovo significato dai fatti. Lo stesso è da dire della parola atomo.

elettroni che girano in centri concentrici e sul medesimo piano; Rutherford invece da un piccolo numero di particelle caricate positivamente e negativamente, in eterno rapido movimento ed in mutuo equilibrio tra loro.

Per il primo l'esplosione, che dà origine alla radioattività, avverrebbe per diminuzione di velocità degli elettroni sino ad uno stato critico, nel quale si turba l'equilibrio; a giudizio dell'altro per aumento sino al punto in cui possono abbandonare il sistema.

Contrariamente a tutti e due, Wien crede gli elettroni dentro l'atomo in istato di permanente riposo, e vibrino soltanto se sollecitati da cause esterne, in ragione della grandezza dell'impulso ricevuto. Altri ne ammette un doppio strato attorno ad un nucleo positivo, di cui l'esterno soltanto mobile; e così via.

Vi sono poi ipotesi diverse anche intorno all'elettrone, che Lorentz crede deformabile, ed alcuni anche di massa non costante; mentre quasi nessuno osa affermare o negare decisamente se sia costituito o no da materia. Vi è chi ammette l'esistenza di elettroni positivi.

Come se tutto ciò fosse poco, parecchie controversie, e molto gravi, direttamente a queste congiunte, sono sorte in seguito all'ipotesi così detta dei « quanta di energia » fatta nei 1900 dal fisico tedesco Plank [1].

Egli ha pensato: Poichè gli scambi di questa tra materia ed etere cosmico avvengono per mezzo d'elettroni, ciascuno deve metterne in moto una quantità costante, elemento o atomo di energia; e l'insieme un multiplo di essa, d'onde il nome di quanta.

Il concetto è intuitivo; ma l'applicazione ha presentato grandissime difficoltà per molteplici ragioni; tra le quali mi limiterò ad accennare i frequenti conflitti con le leggi della meccanica ordinaria, che potrebbero essere precari. Una causa essenziale indicherò tra poco.

Con tutto questo ho riferito solo parte di ciò che pensano i fisici. I chimici si sono astenuti d' intervenire. Se mi permettete venga io oggi, per il primo, a guastare questa fortuna, a me sembra che il problema della struttura degli atomi riproduca del tutto quello delle

[1] La thèorie du Rayonnement et les Quanta. Rapports et discussions Paris 1912: I. Stark. Die Prinzipien der Athomdynamik I. Die electrischen Quanten. Leipzig 1910: Bauer, Recherches sur les Rayonnements; Annales Chimie Physique, XXVIII, 5,244,372.

molecole, e specialmente organiche; e ci troviamo oggi con esso come ai primordii dell'altro, circa un secolo addietro.

Allora ciò che era noto sulle molecole s'interpretava con le ipotesi così dette dualistica, elettrochimica o dei radicali; e si affermava: Il cloro si combina col benzoile, come col sodio, in virtù della carica elettrica opposta, che possiedono, per dare i rispettivi cloruri. Altrettanto, e con maggior diritto, diremo noi dell' elettrone, che si unisce a tutto il resto positivo per dare l'atomo.

Ma per il benzoile fu trovato che conteneva sette atomi di carbonio, oltre ad ossigeno ed idrogeno. Ugualmente complessi si son dimostrati i residui degli atomi radioattivi. Il primo completandosi conduce ad altre sostanze a 7 atomi di carbonio, quali l'alcool, l'aldeide e l'acido benzoico, la benzamide etc.; allo stesso modo gli altri per mutamenti interni danno nuovi atomi elementari.

Da tutti questi composti organici per moderate decomposizioni si scende a molti altri aventi un atomo di carbonio in meno ed il nucleo molto stabile della benzina del catrame, che si può sempre isolare. In maniera analoga dagli atomi radioattivi, per perdita d'elio e d'elettroni, si arriva a grado a grado agli elementi più stabili, non radioattivi, quale il piombo.

Per utilizzare nel miglior mondo quelle sostanze in ulteriore trasformazioni ed ottenerne la sintesi, volendo, a partire anche dagli elementi, fu necessario conoscere, per mezzo di attacchi più profondi ed altro, come sono concatenati tra loro quei sei atomi di carbonio della benzina ed i sei d'idrogeno che la completano; ed a ciò occorse ancora un lavoro assiduo di circa trenta anni. Della medesima natura e difficoltà si presenta oggi a noi il compito per gli atomi non radioattivi.

Gli atomi quindi non sono acini, come l'immaginano oggi i fisici; bensì anch'essi grappoli, o meglio catene o sistemi, più o meno aperti o chiusi di atomi più piccoli, tra i quali comune a tutti il minore, l'elettrone, che perciò si può ritenere finora come il primordiale. Fa parte poi di tutti gli elementi radioattivi l'elio.

Se mettiamo quest'ultimo fatto in relazione con la facilità che ha tale gas di perdere la carica elettrica per diventare inerte, potremo trovare la causa della disintegrazione spontanea di quegli atomi complessi, e quindi della radioattività. Inoltre il disuguale grado di libertà che deriva a ciascuna particella dal concatenamento

diverso ci dà modo di spiegare parecchie recenti osservazioni; come p. es. perchè il radio B e quello C emettono ciascuno non meno di 27 fasci di raggi, di penetrabilità differente, e 4 il radio D [1]; e chiarisce pure, ciò che è più degno di nota, le difficoltà che incontra nelle sue applicazioni l'ipotesi dei quanta.

Difatti se nel voler regalare cento pugni, magari al conferenziere che vi ha annoiato, qualcuno trattenesse più o meno il braccio di coloro che dovrebbero darli, i danni che ne potrei subire varierebbero di molto, a partire da zero. Pertanto l'ipotesi dei quanta può aver valore solo per i casi limiti, quando cioè è completa la libertà delle singole particelle componenti il sistema. In tutti gli altri sarà necessario introdurre un termine di correzione nella formola matematica di essa — che non ancora può dirsi esattamente trovata — il quale indicherà il grado d'influenza media dei vari freni e spingerà più addentro nelle ricerche; come è avvenuto per le soluzioni e la dissociazione elettrolitica [2].

Intanto non mancano di già, a mio credere, i così detti casi d'isomeria di posizione, riusciti così efficaci nelle ricerche nell'altro campo; cioè sostanze le quali, pur avendo la medesima composizione, che quì è il peso atomico, presentano proprietà diverse [3].

Malgrado però tutto questo dissidio, oggi non diversamente d'un secolo addietro, molta armonia va sorgendo tra le varie parti; perchè per azzardo o meno, ora è un'ipotesi che conduce a coordinare alcuni fenomeni, creduti sino a pochi anni addietro i più disparati; ora

[1] Danyz, Annales Chimie et Phys. [8]. XXX, p. 319.

[2] Delle difficoltà che presenta l'ipotesi dei quanta ed in generale il problema degli scambi d'energia tra materia ed etere cosmico si occupò un consiglio di maggioreschi, nel quale non venne tenuto conto dell'Italia, riunito a Bruxelles due anni addietro (30 ottobre-3 novembre 1911) per iniziativa protetta dal ricco industriale E. Solway. A lavori compiuti il dissenso rimase non meno profondo di prima (vedi nota di pag. 215). Secondo quanto ho detto nel testo si avrebbe $q = i\,Q$, indicando con q lo scambio di energia misurata nel fenomeno in esame, con Q il quantum limite di essa, che deve potersi ricavare dalla formola di Plank, come tale o modificata; e con i il termine di correzione sudetto, che verrebbe a costituire la vera caratteristica dei vari fenomeni, per quanto apparentemente di natura diversa, rendendoli quantitativamente paragonabili. Nell'ultimo fascicolo dei Chemisches Zentralbiatt del 1913 (II, p. 2018, edito il 17 dicembre u. s.) è comparso il riassunto di una memoria di N. Bohr nel quale sono riportati sugli scambi di energia concetti molto concordanti con questi che io aveva già pronunziati.

[3] Vedi memoria seguente.

un'altra — come ad es. la conducibilità elettrica con la termica e col potere assorbente ed emissivo dei metalli; i calori specifici con altre proprietà. Per cui se le vie per le quali si cammina sono malsicure e tortuose, trovata può dirsi la direzione che deve condurre alla meta.

Intanto Weiss e Langewin sono riusciti a dimostrare anche pel magnetismo la struttura atomica [1]; Perrin, con meravigliosa audacia, dai moti di Brown, non isfuggiti al nostro Spallanzani, ha ricavato delle prove quasi tangibili dell'esistenza delle molecole [2]; e chi ha avuto oggi l'onore di parlarvi, nel 1906, dalle numerosissime insufficienze presentate dalle attuali ipotesi strutturistiche, arrivava per il primo a dimostrare che la forza d'affinità tra gli atomi, o valenza, si divide come quella dell'attrazione universale; ed alcune particelle d'idrogeno, più specialmente, possono oscillare tra posizioni opposte, col variare degli impulsi [3]. Pertanto i sistemi vibratori forniti dagli elettroni dentro gli atomi vengono a rappresentare la continuazione di quelli degli atomi dentro le molecole, con meccanismi uguali. La natura nei due casi si ripete; ma con masse, ampiezze, intensità, diverse, e così variabili da renderle possibili tutte le sue gamme di azione — dai vari colori e suoni ai sentimenti più grossolani o più delicati dell'animo umano, che una legge sola, facile e feconda, arriverà un giorno o l'altro ad interpretare.

Signori, l'opera mirabile che ho tentato sommariamente narrarvi è dovuta in gran parte ad uomini nuovi e giovani. Onoriamo le nazioni nelle quali onestà, senno, libertà hanno permesso loro simili successi.

Possa la nuova Italia imitarne presto l'esempio; o meglio, possa liberarsi presto di tutte le miserie che intristiscono la nostra vita scientifica e ritrovare se stessa.

Con questo augurio saluto il nuovo anno scolastico che sorge.

Pavia — Istituto di Chimica generale.

(1) P. Weiss. Les moments magnetiques des atomes et le magneton. Conferences p. 332, vedi nota 3 p. 201 e Rapports, vedi nota di p. 215, **393**.

(2) J. Perrin. Les Atomes Librairie F. Alcan. **5**. (1913).

(3) G. Oddo, Rend. Acc. Lincei, **438** e **500** (1906); Gazz. chim. ital. **83**, 1, (1906); Rend. VII Congr. intern. chim. appl. Roma. Sez. IVa.

Struttura molecolare degli atomi radioattivi.

Nota di GIUSEPPE ODDO

Nel compilare una tavola di tutti gli elementi radioattivi, seguendo le indicazioni date da Soddy (¹), Debierne (²) e più recentemente da Rutherford (³), richiamarono la mia attenzione alcuni valori numerici, che mi venne fatto di constatare. Sono quelli che indicano quanti atomi di elio vengono eliminati durante i tre grandi processi di disintegrazione, a partire dagli elementi capostipiti sino ad arrivare all'estinzione della radioattività rispetto ai mezzi attuali d'indagine.

Tanto nella prima che nella seconda serie se ne perdono sei se s'incomincia a contare dai due termini d'origine sicuri, cioè relativamente dall'ionio e dall'attinio; e diventano otto se per entrambe si parte dall'uranio, dal quale si ammette generalmente che queste due serie derivino; perchè se ne trovano assieme i termini in tutti i suoi minerali; sebbene una dimostrazione diretta non si sia potuto dare finora.

Se poi si comincia dalle emanazioni — stato gassoso che conviene pigliare come punto comune di riferimento sicuro nel confronto dei termini delle tre serie — si arriva all'estinzione dopo la perdita in ciascuna di esse di quattro atomi di elio.

Pensai subito che sei e otto sono i numeri degli atomi d'idrogeno contenuti rispettivamente nella benzina e nella naftalina; e volli vedere se non si potesse ammettere anche per quegli elementi capostipiti una struttura analoga, nella quale l'esagono semplice o doppio venisse dato dalla parte della molecola che in definitiva rimane non radioattiva, e gli atomi di elio sostituissero quelli d'idrogeno.

La loro disintegrazione allora avverrebbe per l'eliminazione di tutti gli atomi di elio, uno dopo l'altro, alternata con quella di elettroni imponderabili; che darebbero luogo nel primo caso ad un nuovo

(¹) Die Chemie der Radio-Elemente, Leipzig (1912). Riporterò questa citazione nel testo semplicemente con la lettera S.

(²) Les idées modernes sur la Constitution de la matière. Conferences. Paris (1913) p. 311 — Abbreviazione nel testo = D.

(³) Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen — Handbuch der Radiologie, B II, Leipzig (1913) — Abbreviazione nel testo = R.

elemento a peso atomico successivamente inferiore di 4 del precedente; e nell'altro a veri isomeri di posizione.

La formola naftalinica rispose bene allo scopo. Con essa trovai perfetta corrispondenza numerica tra le previsioni teoriche d'isomeri, (per quanto variabili col numero di atomi di elio residuali) ed i termini effettivamente noti; per cui non solo potei dare a ciascuno di essi una rappresentazione strutturistica razionale e semplice; ma le lacune che resterebbero ancora a colmare si presentarono di numero molto limitato e della medesima natura di sostituzione, ciò che pure ci richiama alla mente quanto avviene nei composti aromatici.

Mi permetto quindi pubblicare tale ipotesi [1] per la grande coordinazione di fatti e semplificazione di vedute che arreca in tutto questa nuova ed interessante disciplina sulla radioattività. Vi sono indotto anche dal momento che in essa si attraversa di revisione dei lavori sperimentali e di assestamento definitivo.

1). Partendo dunque dal nucleo naftalinico avente tutti gli otto atomi di elio, ammettiamo che questi si eliminino prima in un esagono soltanto, e poi nell'altro.

Il numero dei casi d'isomeria sarà uguale a quello dei corrispondenti composti organici di sostituzione, se invece degli idrogeni residuali si pigliano a considerare le lacune formatesi dopo tale eliminazione.

Il loro meccanismo di formazione si può intendere dovuto a tendenza dell'atomo di elio in β ad eliminarsi, ovvero a passare in quella α, se rimasta vacante, cioè verso la linea mediana; arrivato quivi si elimina. Con ciò non escludo se ne possano immaginare altri, secondo i dettami che verranno dalle esperienze.

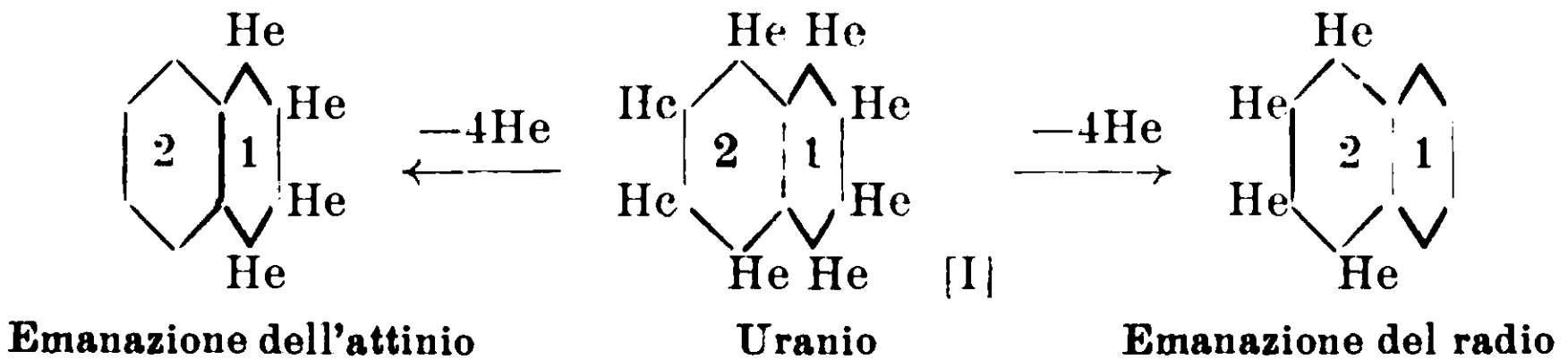
2). Se attribuiamo tale struttura all'uranio, basterà ammettere che i due esagoni, da cui risulta, siano disuguali tra loro (di grandezza, forma etc.) per spiegare come da esso possano pigliare origine due serie di elementi radioattivi, che evidentemente dovranno essere omologhe.

Cioè se per una di esse, p. es. per quella del radio, l'elimina–

[1] Un saggio ne inserii, in appendice, in alcuni estratti dell'Annuario dell'Università del mio discorso inaugurale precedente, dei quali ne inviai alcune copie un pò dapertutto. Le varianti vanno modificate nel senso che espongo in questa Memoria.

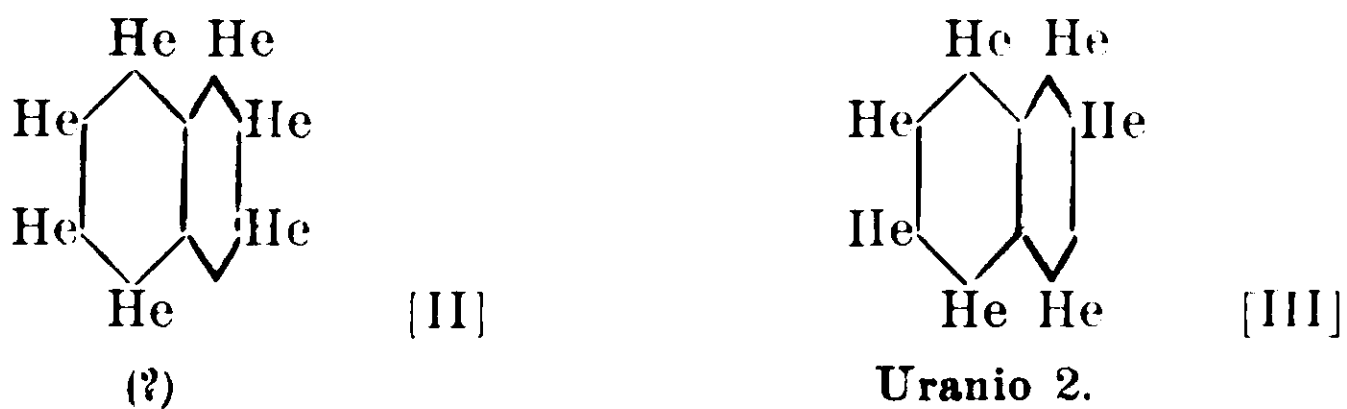
zione si sarà svolta nell'esagono 1. fig. [1], per l'altra (attinio) nell'esagono 2:

He, He, He, He (1, 2) ←—4He— He He, He, He, He, He, He He (2, 1) [I] —4He→ He, He, He, He (2, 1)

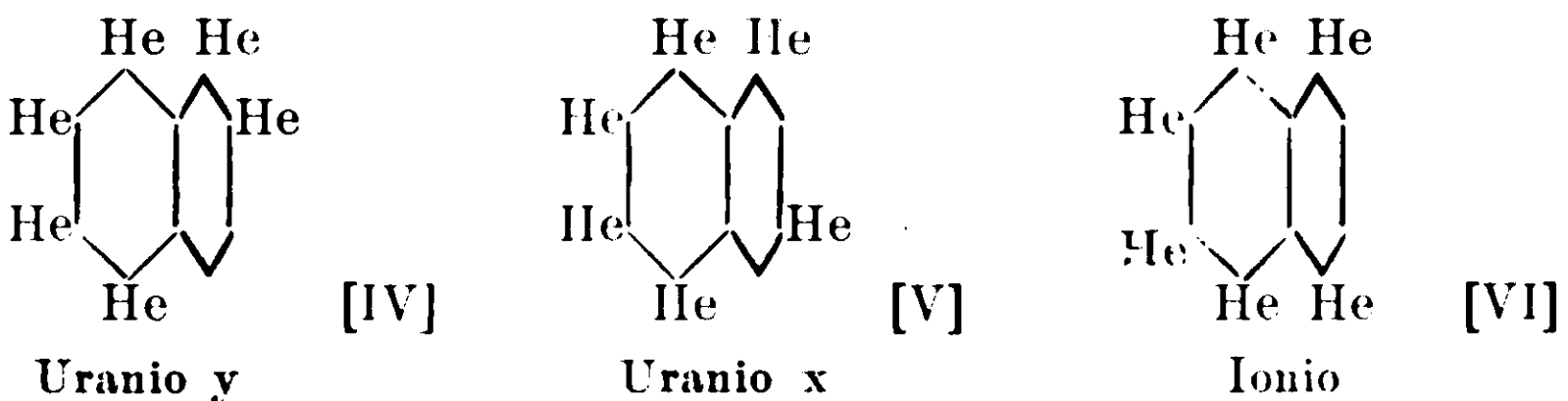
Emanazione dell'attinio — **Uranio** — **Emanazione del radio**

Le figure strutturistiche dei termini corrispondenti potranno considerarsi come immagiui speculari, se non si tien conto della sudetta diversità dell'esagono, come nel caso riportato delle due emanazioni.

2). Studiando la prima serie, o del radio, che è anche la più nota, con la perdita del primo atomo di elio in α', nell'uranio 1 e nell'esagono 1, si ottiene il termine [II], il quale, come ho detto, si trasforma nell'isomero [III], adatto di nuovo ad eliminare elio. Di questi due isomeri possibili è conosciuto soltando il secondo (D. e R.), di cui riporto il nome sotto la figura:

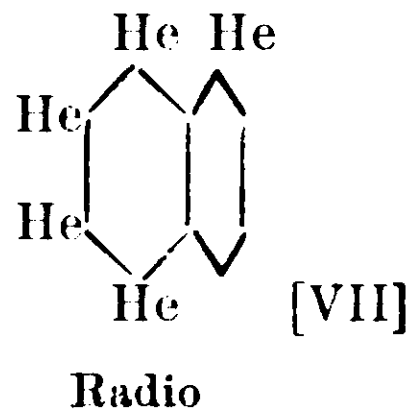
He He, He, He, He, He, He [II] — He He, He, He, He, He, He He [III]

(?) — **Uranio 2.**

3). L'eliminazione da [III] dell'atomo di elio in α', e lo spostamento graduale verso questa posizione dell'atomo in β, dove appunto esiste la soluzione di continuo, fa prevedere la formazione di tre isomeri, Tre difatti se ne conoscono e tre soltanto, cioè:

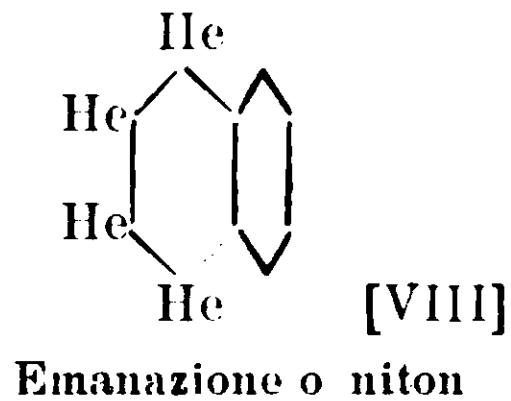
He He, He, He, He, He [IV] — He He, He, He, He, He [V] — He He, He, He, He He [VI]

Uranio y — **Uranio x** — Ionio

4). Eliminandosi dall'ionio [VI] un atomo di elio, sempre nel nucleo 1, un solo elemento può formarsi; ed uno se ne conosce, il più interessante Ira tutti:

He He
He
He
He [VII]

Radio

5). Altrettanto si ripete nell'eliminazione successiva da [VII] di un altro atomo di elio: un elemento pure è prevedibile ed uno se ne conosce:

He
He
He
He [VIII]

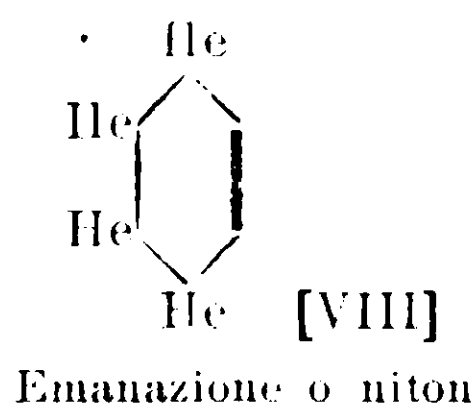
Emanazione o niton

Concordanza quindi sempre completa tra il numero dei termini noti e quelli teoricamente prevedibili con la mia ipotesi; sebbene, come si vede, varino nei singoli casi.

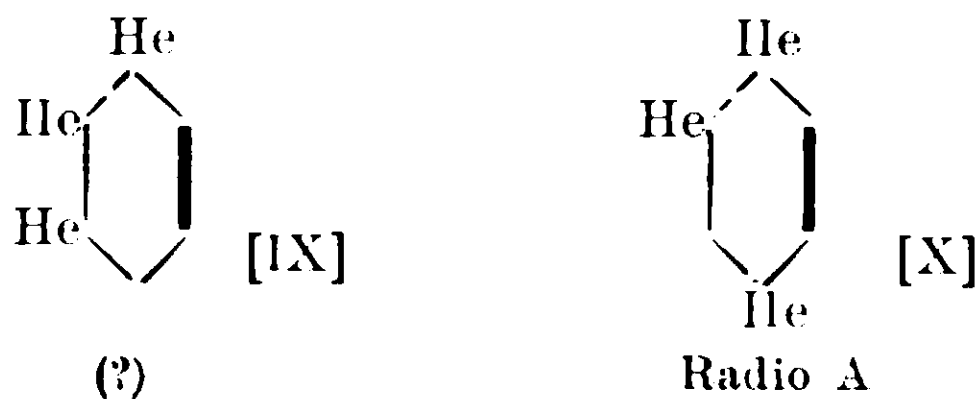
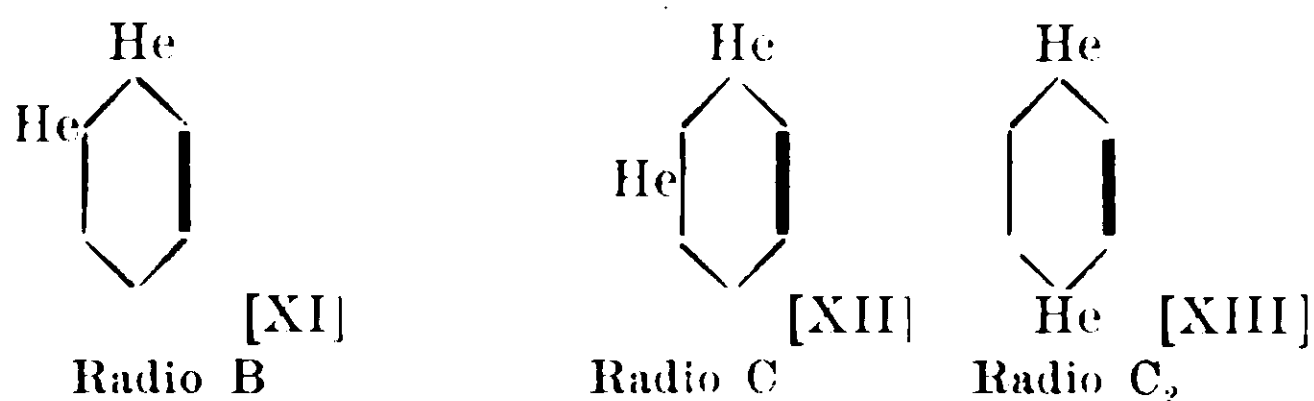
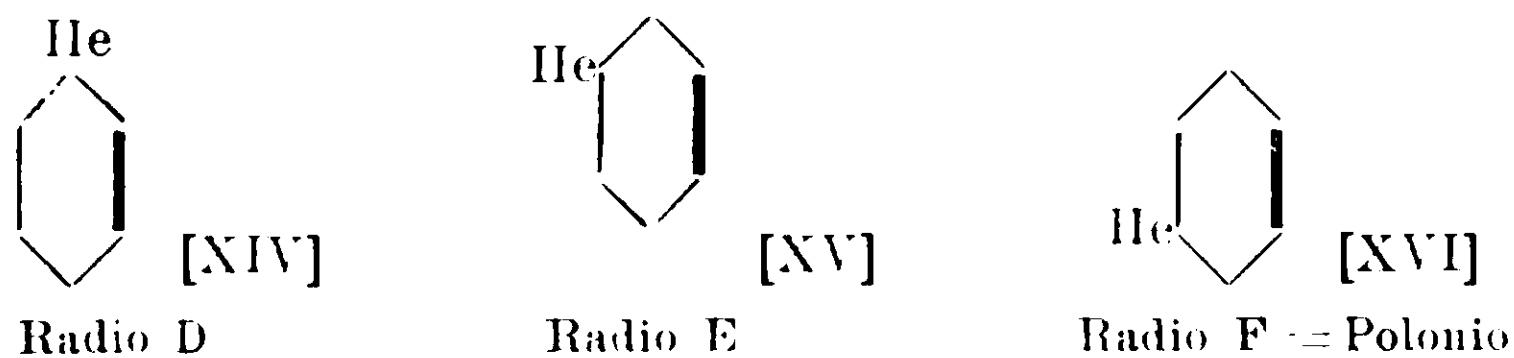
Lo stato gassoso di quest'ultimo elemento, malgrado il suo peso atomico molto elevato, viene così a coincidere con un fatto strutturistico interessante, cioè la spogliazione completa dell'esagono 1 di atomi di elio.

Come un arto del corpo umano si atrofizza se esente di vita, altrettanto possiamo immaginare avvenga per questo esagono di materia, rimasto privo di radioattività. Tale concetto, per quanto arbitrario, ci permette di semplificare le formole per i termini successivi, lasciando inalterata la natura dell'ipotesi. Difatti a rappresentare quell'esagono scheletrico nel computo degli isomeri basterà rinforzare il lato comune che lo unisce all'esagono 2, dove ora il processo di disintegrazione continuerà a svolgersi.

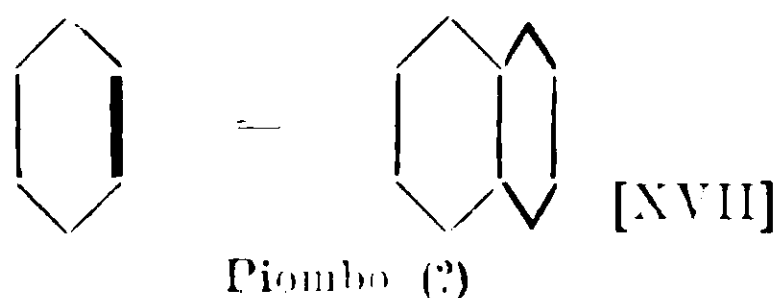
Perciò per l'emanazione alla formola [VIII] sostituisco quest'altra equipollente più semplice:

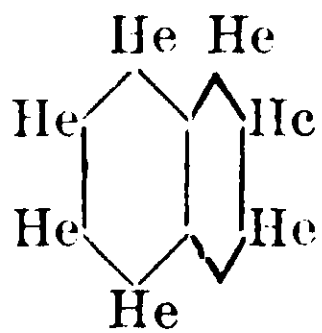
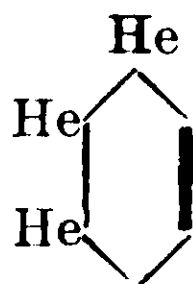
He
He
He
He [VIII]

Emanazione o niton

della quale mi avvarrò da ora in poi.

6). Eliminandosi da [VIII] un atomo di elio possono pigliare origine due isomeri, di cui se ne conosce uno solo:

7). Eliminandosi da [X] un atomo di elio possono formarsi tre isomeri, che anche in questo caso sono tutti e tre conosciuti, e tre soltanto:

8). Eliminandosi ancora un atomo di elio da [XIII] non potrebbe formarsi che un solo isomero, se l'uscita avvenisse sempre dalla posizione α; e due nel caso opposto, purchè l'esagono originario in tutto questo processo si fosse conservato simmetrico. Evidentemente però la rimanenza di un solo atomo di elio l'avrà reso di molto irregolare, per cui tutti e quattro gli angoli liberi potrebbero costituire posizioni diverse ed accessibili all'elio, che compie il giro. Perciò diventano prevedibili sino a quattro isomeri. Altrettanto difatti se ne conoscono secondo D; tre invece secondo R. e S. cioè:

9). Finalmente la perdita di quest'ultimo atomo di elio rende la materia residua nel nuovo atomo non radioattivo:

= [XVII]

Piombo (?)

Pertanto dei sedici elementi che la mia ipotesi lascia prevedere da un'estremo all'altro quattordici sono di già noti; e nei due soli non ancora scoperti si riscontra completa analogia di costituzione :

He He
He He
He He
He [II]

He
He
He [IX]

In ciascuno di essi si trovano tre atomi di elio in catena continua (1, 2, 3). Questo riprodursi della struttura fa supporre che tali elementi non abbiano alcuna tendenza a formarsi, cioè che nei nuclei aventi tutti e quattro gli atomi di elio l'eliminazione incominci da β anzichè da α. Si può anche spiegare ammettendo che si formino, ma privi di raggi, come il mesotorio 1 e l'attinio, e di durata così breve da essere sfuggiti finora all'osservazione nel tracciare la curva degli elementi che li seguono. Aspetteremo che il giudizio venga dai lavori di controllo.

Raramente un'ipotesi ha trovato sul nascere conferma più estesa e quasi completa e varia nelle risultanze sperimentali.

La conferma viene ancora convalidata dal ripetersi per ben due volte dei medesimi fenomeni e nell'identico ordine nelle altre due serie di elementi radioattivi, come mi riuscirà ora facile dimostrare sistematicamente.

10). Difatti, passando a pigliare in esame quella dell'attinio, che di tutte e tre contiene finora minor numero di termini, ho fatto già notare come anche in essa siano otto gli atomi di elio che si eliminano tra i presunti due estremi, i quali sarebbero pure l'uranio 1 ed il piombo. Quindi le lacune le riscontreremo solo nei casi di eliminazione soltanto di elettroni, che ho mostrato essere dovuti ad isomeria di posizione.

La conoscenza di un minor numero di tali termini non si sa se attribuirla ad insufficienza di ricerche, data la maggiore difficoltà che presentano in questa serie, a causa della loro esistenza, in genere molto precaria: ovvero ad incompatibilità steriche che si oppongono in questo esagono un pò di più alla loro formazione, in modo analogo che nei processi inversi di sostituzione nei composti aromatici.

Attribuendo tutto per ora a quest'ultima causa, adotterò per gli

elementi noti tra i tipi di formole d'isomeri possibili quello con gli atomi di elio più vicini alla linea di mezzo, seguendo sempre i criteri generali che ho dato, i quali così bene corrisposero ai fatti nella serie precedente:

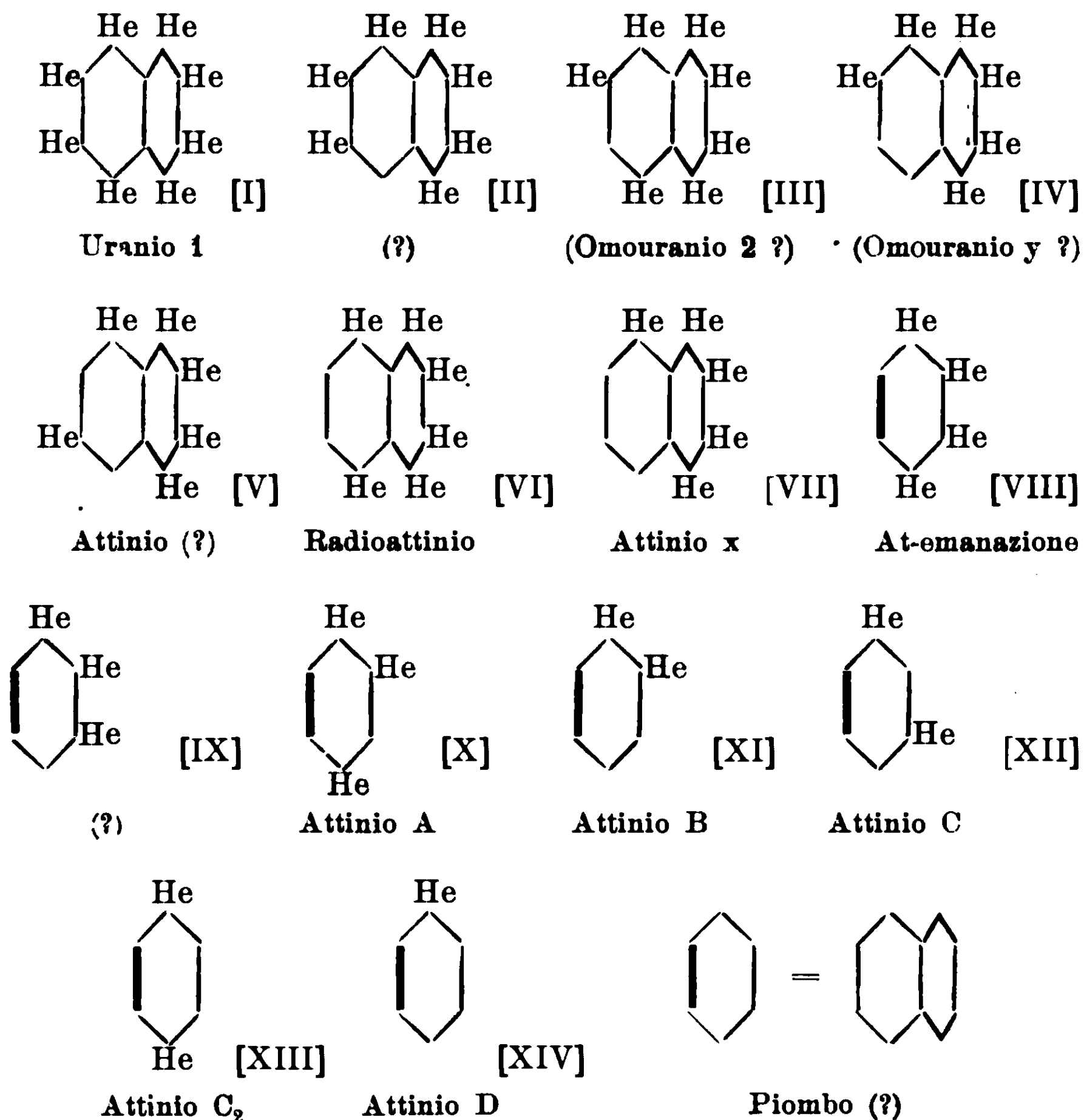
Se più tardi qualcuno dei termini mancanti verrà trovato, basterà fare, ove occorra, un opportuno spostamento indietro del termine isomero attuale, per potere rispettare sempre l'ordine genetico.

Nelle seguenti formole riporto tutto quanto si conosce e si può ancora prevedere intorno a questa serie:

[I] Uranio 1 — [II] (?) — [III] (Omouranio 2 ?) — [IV] (Omouranio y ?)

[V] Attinio (?) — [VI] Radioattinio — [VII] Attinio x — [VIII] At-emanazione

[IX] (?) — [X] Attinio A — [XI] Attinio B — [XII] Attinio C

[XIII] Attinio C_2 — [XIV] Attinio D — Piombo (?)

Come si vede anche in questa serie tutti i termini noti sono prevedibili secondo la mia ipotesi.

Le lacune che si debbono ancora colmare sono in tutto quattro, cioè [II], [III], [IV] e [IX]. Ma di queste [II] e [IX] hanno analogia

di costituzione: 1. 2. 3., ed abbiamo visto che sono i soli termini non trovati ancora nella serie del radio; e [IV] potrebbe confondersi chimicamente col suo isomero [V], se come esso non emette raggi.

Di elementi monoelici se ne riscontra qui uno, e potrebbe considerarsi il solo prevedibile, se non interviene la deformazione dell'esagono, presa in considerazione nella serie prima. Ma molte ricerche restano ancora da fare su questa estremità, come sull'altra.

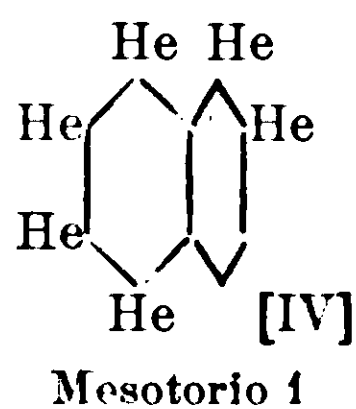
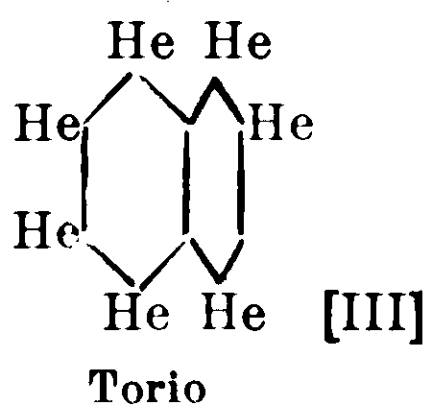
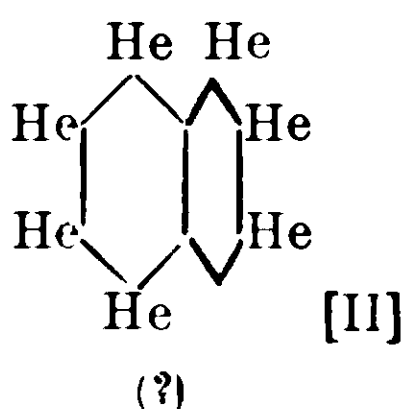
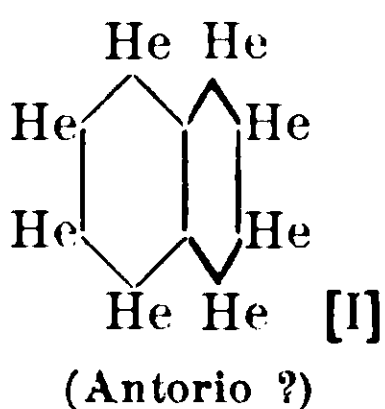
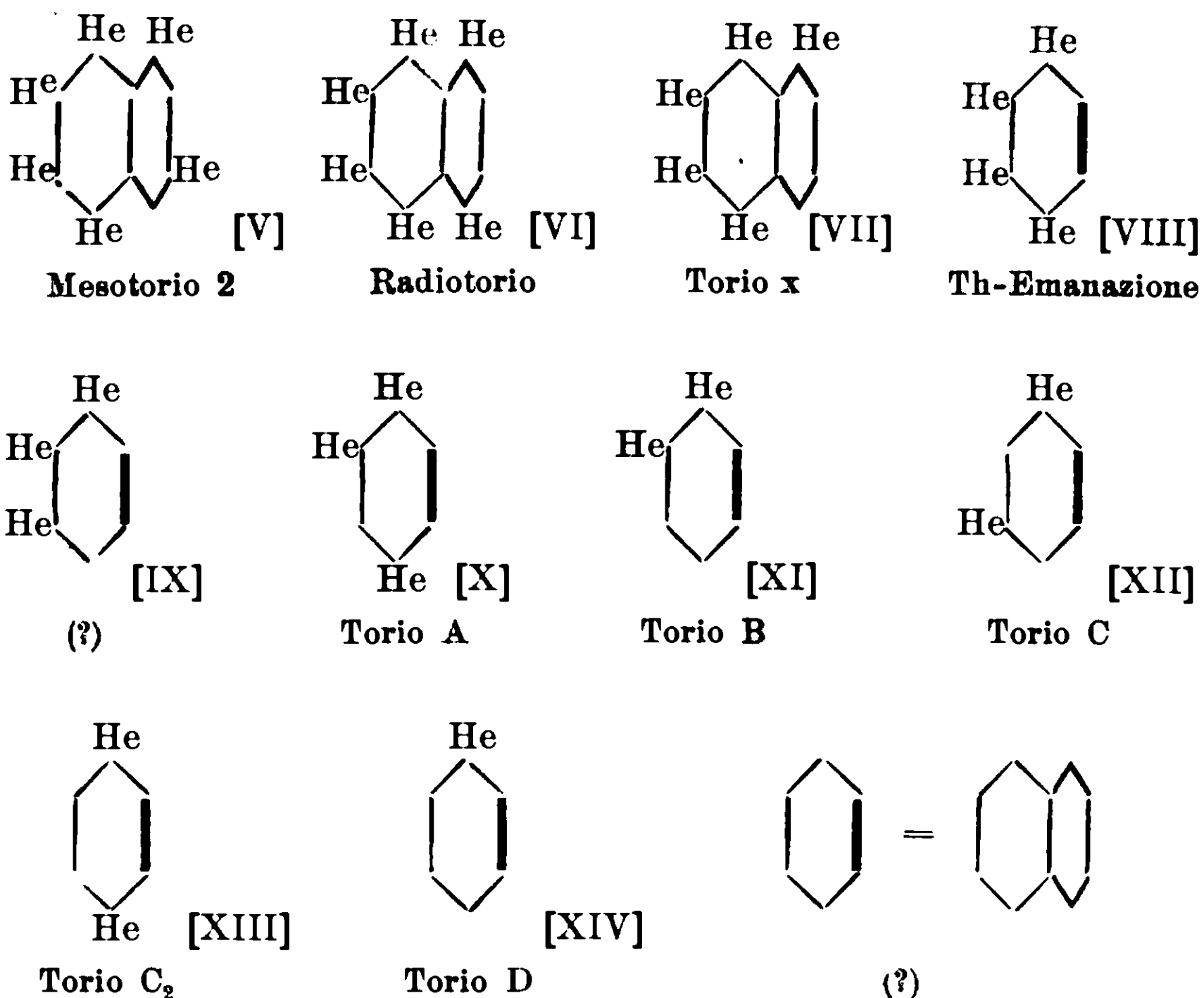
11). Nè diversamente è da dire per la serie del torio, malgrado nulla finora ci conduca ad ammettere identità d'origine degli elementi di essa con le due discusse.

Come è noto, dal torio, a differenza dell'uranio, deriva una sola serie di elementi radioattivi. Questo fatto si spiega facilmente osservando che quivi si arriva alla corrispondente emanazione dopo la perdita non di quattro, come per l'altro, bensì di soli tre atomi di elio. Al torio quindi spetta una delle due formole [II] o [III], e più verosimilmente quest'ultima, per quanto è risultato avanti; cioè va considerato come il primo termine di una delle due serie differenziate, fornite da un capostipite, non conosciuto, contenente un atomo di elio in più, che per comodità di linguaggio chiamerò antorio (da ante e thorium).

Diranno le ricerche che ho intrapreso se esista veramente tale nuovo elemento, a peso atomico 236,4.

Potrebbe avvenire anche di trovare questo nuovo corpo soltanto e non la seconda serie di elementi radioattivi (che per intenderci potremmo chiamare dell'omotorio) se si ammette che nell'antorio i due esagoni del nucleo naftalinico siano del tutto uguali. Allora gl'isomeri ottenuti con l'eliminazione di atomi di elio prima in uno di essi e poi nell'altro, o viceversa, diventerebbero sovrapponibili e verrebbero a formare una serie sola.

Restando per ora a quanto si conosce, ecco la serie dei termini che si sono ottenuti dal torio con le formole corrispondenti:

[I]	[II]	[III]	[IV]
He He He He He He He He	He He He He He He He	He He He He He He He	He He He He He He
(Antorio ?)	(?)	Torio	Mesotorio 1

Come si vede questa serie è abbastanza completa, e sempre in perfetto accordo con tutta la casuistica della mia ipotesi. Tolto difatti il termine [I], presunto da me come capostipite, si sconoscono ancora i soliti termini [II] e [IX], non rinvenuti nemmeno nelle altre due serie.

12). Anche nei caratteri chimici i termini delle tre serie che presentano identità di struttura mostrano spesso analogia di comportamento, sebbene gli studi in questo senso non possano dirsi ancora sodisfacenti.

Intanto sono senza dubbio analoghe le tre emanazioni, perchè inerti. Lo sono pure i tre termini che li precedono, cioè il radio, l'attinio X ed il torio X, che hanno tutti i caratteri di metalli alcalino terrosi; e quelli che li seguono, cioè il radio A con l'attinio A e col torio A; i termini B tra di loro; gli C pure etc,, tutti di natura metallica.

13). Riepilogando si può dire che esistono analogie nell'ordine e nella natura della degradazione sia tra i termini delle tre serie note, sia in una medesima serie tra quelli contenenti da 8 a 4 atomi di elio, ed i rimanenti da 4 a 0. La formola naftalinica coi suoi due

esagoni contenenti ciascuno 4 posizioni libere ci permette di darne completa interpretazione.

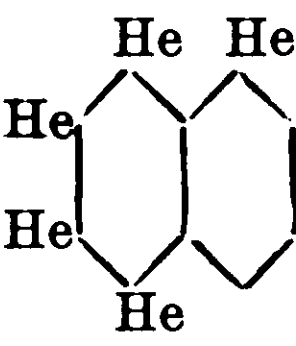
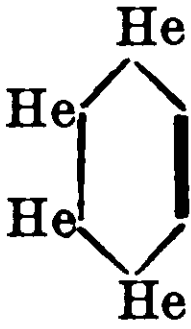
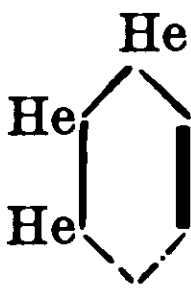
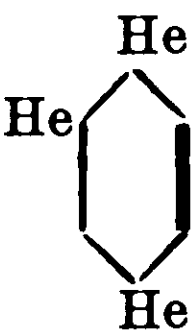
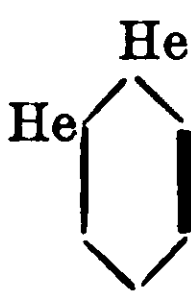
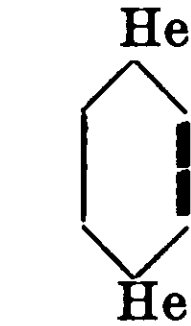
Difatti per tutte queste sei metà di serie di elementi radioattivi conosciuti, a partire tanto da quelli contenenti otto atomi di elio che quattro, con l'eliminazione sempre in un esagono di uno dopo l'altro di tutti gli atomi di elio, ecco quanto risulta, secondo il numero di atomi di elio rimanenti in detto esagono:

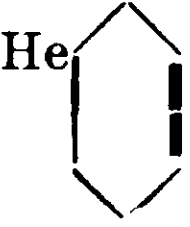
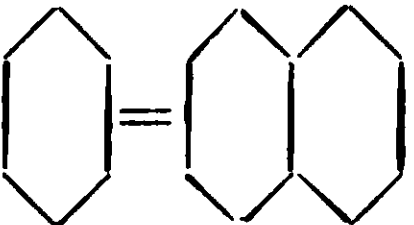
Atomi di elio residuali	tre	due	uno	zero
Numero d'isomeri	due	tre	1 a 4	uno
Posizione	1.2.3. = vicinus 1.2.4. = vicinalis	1.2. = orto 1.3. = meta 1.4. = para		

Di essi mancano in tutte e sei le metà di serie i termini vicinus, e ciò dimostra la loro inattitudine a formarsi; si riscontrarono invece in tutte i tre isomeri bielici, il mono e lo zero.

14). Una nomenclatura fondata sul queste basi così semplici renderebbe oltremodo facile la conoscenza di tutto il gruppo degli elementi radioattivi.

Poichè invece quella in uso, sorta secondo le esigenze del caso che si è presentato sperimentalmente, è in massima parte arbitraria, sarà bene coordinare in unico sistema tutto quanto è risultato da questa mia analisi.

Ciò compio nel seguente elenco, nel quale metto in relazione tutti i termini delle tre serie che si corrispondono per numero di atomi di elio posseduti, natura di emissione, e quindi formole strutturistiche; fatta astrazione che per la 2ª serie le formole vere si debbono intendere come quasi le speculari di quelle quì riportate, per quauto ho detto avanti.

Sotto i nomi di ciascuno segnerò, sempre nel medesimo ordine, prima il peso atomico; secondo la natura dei raggi che emette; terzo il tempo in cui la metà di queil'elemento arriva a trasformarsi. E' noto che questo valore moltiplicato per 1,443 ne dà la durata media della vita.

I numeri che indicano i pesi atomici sono sperimentali soltanto

per l'uranio, il radio, il niton ed il torio. Tutti gli altri sono presunti ed ottenuti, secondo è usanza comune, togliendo 4 man mano che si elimina un atomo di elio, senza tener conto della perdita come massa in elettroni; salvo l'esperienza a dimostrare più tardi il contrario.

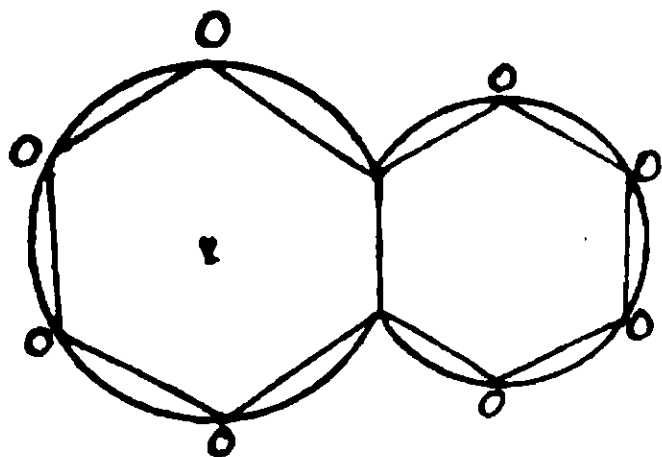
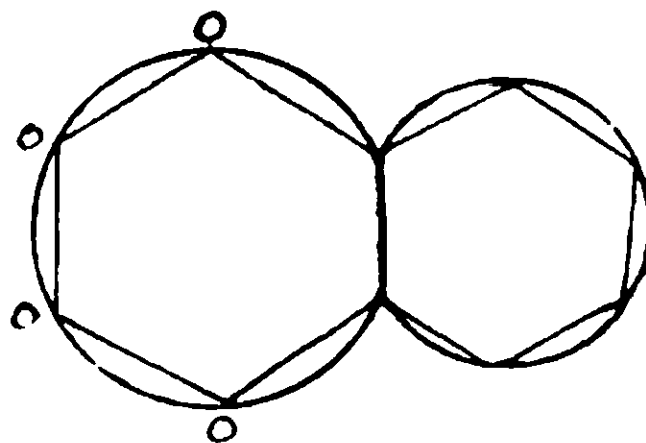
Tutti questi dati li ho tolti dalla citata recente opera ultima di Rutherford, p. 606-610, e lascio alla di lui grande competenza la responsabilità della scelta per quelli controversi.

Elementi isomeri prevedib.	Formole strutturistiche	Elementi noti e loro costanti principali			Caratteri
		1ª serie	2ª serie	3ª serie	
[I] (panto)	He He He He He He He He	Uranio 1 238,5; α 5 . 10^9 anni		(Antorio ?) 236,4	
[II] (vicinus)	He He He He He He He	(?) 234,5	(?) 234,5	(?) 232,4	
[III] (vici-naiis)	He He He He He He He	Uranio 2 234,5; α 10^6 anni	(Omouranio 2 ?) 234,5	Torio 232,4 ; α 1,3 . 10^{10} anni	
[IV] (orto)	He He He He He He	Uranio y 230,5 ; β 1,5 giorni	(Omouranio y ?) 230,5	Mesotorio 1 228,4 senza raggi 5,5 anni	
[V] (meta)	He He He He He He	Uranio x 230,5 ; β + γ 24,6 giorni	Attinio (?) 230,5 ; senza raggi	Mesotorio 2 228,4 ; β + γ 6,2 ore	Il mesotor è separa l'attinio (Fleck. Jorn.(19
[VI] (para)	He He He He He He	Ionio 230,5 ; α 2-10^5 anni ?	Radioattinio 230,5 ; α + β 19,5 giorni	Radiotorio 228,4 ; α 2 anni	L'ionio ed torio s mici an

Elementi isomeri prevedib.	Formole strutturistiche	Elementi noti e loro costanti principali			Caratteri
		1ª serie	2ª serie	3ª serie	
[VII]		Radio 226,4 ; α + β 2000 anni	Attinio X 226,4 ; α 10,2 giorni	Torio X 224,4 ; α 3,65 giorni	Tutti e t loghi tr col bari
[VIII]		Rd. emanaz. 222,4 : α 3,85 giorni	At. emanaz. 222,4 : α 3,9 secondi	Th. emanaz. 220,4 ; α 54 secondi	Tutti e inerti.
[IX] (vicinus)		(?) 218,4	(?) 218,4	(?) 216,4	
[X] (vici-nalis)		Radio A 218,4 : α 9 minuti	Attinio A 218,4; α 0,002 secondi	Torio A 216,4 ; α 0,14 secondi	Hanno tut caratter liei ed due a
XI] (orto)		Radio B 214,4 ; β + γ 26,8 minuti	Attinio B 214,4; β 36 minuti	Torio B 212,4 ; β 10,6 ore	Analoghi
[XII] (meta)		Radio C 214,4; α+β+γ 19,5 minuti	Attinio C 214,4; α 2,1 minuti	Torio C 212,4 ; α+β 60 minuti	Analoghi
[XIII] (para)		Radio C_2 214,4 ; β 1,4 minuti	Attinio C_2 (?) (1) 214,4 ; α	Torio C_2 212,4;α; molto poco durata	

(1) Preso da S. Invece R. non lo riporta.

Elementi isomeri prevedib.	Formole strutturistiche	Elementi noti e loro costanti principali			Caratteri
		1ª serie	2ª serie	3ª serie	
[XIV]		Radio D 210,4 ; β 16,5 anni	Attinio D 210,4 ; β + γ 4,7 minuti	Torio D 208,4 ; β+γ 3,1 minuti	
		↓	↓	↓	
[XV]		Radio E 210,4 ; β+γ 5 giorni	(?) 210,4	(?) 208,4	
		↓	↓	↓	
[XVI]		Radio F = Polonio 210,4 ; α	(?) 210,4	(?) 208,4	
		↓			
		Piombo ?	?	?	

15). Tutto quanto ho detto rimane fondamentalmente inalterato anche se si ammette che i due esagoni naftalinici, anzichè liberi, siano circoscritti da un cerchio (sfera per la massa atomica), ed abbiano pure forma sferica gli atomi di elio, come p. es:

Uranio 1 — Emanazione

Una rappresentazione di tal natura degli elementi radioattivi darebbe un'idea più concreta sul modo come gli atomi di elio possano passare, ruotando, da una posizione all' altra successiva per dare l'isomero. Essa però è molto meno pratica nella scritturazione e più difficile a comporsi tipograficamente. Conviene quindi dare la preferenza all'altra, per lo meno finchè fatti decisivi, in ispecie di ordine fisico, non ci costringeranno a metterle in uso.

---

16). Come appendice a questa memoria aggiungerò un' osservazione che mi è capitato di fare intorno ai pesi atomici degli elementi non radioattivi.

Come è noto, F. W. Clarke [1] pubblicò una tavola delle percentuali degli elementi che si trovano più abbondantemente nel nostro globo.

Per quanto non vi si possa attribuire che un'attendibilità relativa, non vi ha dubbio che con essa si riesce a coordinare in forma concreta varie nostre nozioni.

Ho potuto accorgermi che i pesi atomici degli elementi ivi riportati in massima parte o sono multipli interi di quattro, p. a. dell'elio, ovvero ne differiscono soltanto di una frazione di unità, talvolta molto piccola.

A dimostrarlo riporto la sudetta tavola, coi pesi atomici e la relazione numerica da me trovata:

[1] H. Erdmann, Lehrbuch d. anorg. Chemie, V Auf. (1910) p. 57.

Elomenti	Percentuale nella composizione della Terra	Peso atomico	Differenza
Ossigeno	49,78	16 = 4 × 4	0,0
Silicio	26,08	28,3 = 4 × 7 + 0,3	+ 0,3
Alluminio	7,34	27,1 = 4 × 7 — 0,9	— 0,9
Ferro	4,11	55,84 = 4 × 14 — 0,16	— 0,16
Calcio	3,19	40,07 = 4 × 10 + 0,07	+ 0,07
Sodio	2,33	23 0 = 4 × 6 — 1,0	— 1,0
Potassio	2,28	39,10 = 4 × 10 — 0,9	— 0,9
Magnesio	2,24	24,32 = 4 × 6 + 0,32	+ 0,32
Idrogeno	0,95	— —	—
Titanio	0,37	48,1 = 4 × 12 + 0,1	+ 0,1
Carbonio	0,19	12 = 4 × 3 0,0	0,0
Cloro	0,21	35,46 = 4 × 9 — 0,54	— 0,54
Bromo		79,92 = 4 × 20 — 0,08	— 0,08
Fosforo	0,11	31.04 = 4 × 8 — 0,96	— 0,96
Zolfo	0,11	32,07 = 4 × 8 + 0,07	+ 0,07
Bario	0,09	137,37 = 4 × 34 + 1,37	+ 1,37
Manganese	0,07	54,93 = 4 × 14 — 1,07	— 1,07
Stronzio	0,03	87,63 = 4 × 22 — 0,37	— 0,37
Azoto	0,03	14,01 = 4 × 4 — 1,99	— 1,99
Fluoro	0,02	19,0 = 4 × 5 — 1	— 1,0
Cromo	0,01	52,0 = 4 × 13	0,0
Tutti i rimanenti	0,46		
	100,00 %		

Sui 20 elementi elencati soltanto in 5 il peso atomico differisce dal multiplo di 4 di un valore superiore di 1. cioè Na, Ba, Mn, N, F, che sono in questa serie tra i meno abbondanti, difatti danno assieme 2,54 %; in tre arriva o supera di poco 0,9, e sono. Al, K, P, con la percentuale collettiva di 9,73; vengono poi Cl con 0,54, e la Sr ed il Hg con 0,37 e 0.32.

Sommando le percentuali di tutti questi termini si arriva a 13,50 %. Perciò l'86,5 % circa verrebbe rappresentato da elementi la cui differenza da un multiplo di 4 è nulla o quasi, e sempre non superiore a 0,3. Degno di menzione è che l'ossigeno ed il carbonio ne sono multipli esattamente interi, e rappresentano assieme quasi la metà dell'intero.

Quanto ho mostrato è da ritenersi fortuita coincidenza, ovvero si

devono considerare anche gli atomi non radioattivi, per lo meno alcuni di essi, come termini stabili di condensazione di atomi di elio?

Ogni risposta sarebbe infondata. Limitiamoci per ora soltanto alla constatazione del fatto, tanto più degno di nota, nella sua semplicità, oggi in cui numerose relazioni numeriche tra i pesi atomici si vanno mettendo in vista, partendo però da ipotesi più o meno complicate e sperimentalmente, per ora almeno, non controllabili [1].

Pavia — Istituto di Chimica generale dell' Università.

[1] Iourn. de Chimie Physique (1913) 260-268 e Chem. Zeutr. 1913 I, 1380.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Sintesi in chimica organica per mezzo della luce
IX. Azione dell'ammoniaca e comportamento delle sostanze azotate

Nota di E. PATERNÒ

(con la collaborazione di G. CHIEFFI e G. PERRET)

Nelle memorie precedenti abbiamo esposto il risultato degli studi intorno al comportamento, sotto l'azione dei raggi solari, di composti carbonilici, chetoni ed aldeidi, con sostanze di varia funzione chimica, idrocarburi cioè grassi ed aromatici, alcooli, eteri, acidi, ecc. Renderemo ora conto delle ricerche compiute, sia con sostanze azotate, sia per l'azione dell'ammoniaca o dei suoi derivati sopra sostanze ossigenate e sul comportamento di taluni nitrili. Nel primo campo qualche studio è già noto, ma si riferisce esclusivamente a composti nitrati. Dall'altro lato un lavoro, in comune al Dr. Maselli, è già stato pubblicato sulla sintesi di un alcaloide per l'azione dell'ammoniaca alcoolica sull'acetofenone.

I.

1. *Saligenina ed ammoniaca alcoolica* (con G. Perret). — Gr. 20 di saligenina sciolti in circa 100 cc. di ammoniaca alcoolica furono esposti, in tubo chiuso, alla luce dal 23 maggio al 20 dicembre 1911. Si ha un liquido limpido, color giallo arancio, che svaporato a b. m. lascia un residuo molle giallo; l'etere estrae da questo residuo un poco di sostanza cristallina che sembra saligenina; la sostanza residuale è solubile in alcool ed in acido acetico; diluendo con acqua la soluzione acetica si separa una parte resinosa; la soluzione filtrata dopo lungo riposo, dà un abbondante precipitato con ammoniaca, che disseccato si presenta sotto forma di una resina gialla friabile che si fonde a 154-156°. La piccola quantità di sostanza ottenuta non ci ha permesso di studiarla; ci siamo dovuti limitare a determinarne l'azoto.

gr. 0,2123 fornirono cc. 10,3 di azoto a 761 mm. ed a 18°, ossia $^0/_0$

Azoto	5,58

Si è dunque formata una sostanza azotata di natura basica, nella quale probabilmente vi è un solo atomo di azoto per 2 mol. di saligenina; ed infatti un composto di tal natura dovrebbe contenere %

Azoto 5,3

2. *Benzoilacetone ed ammoniaca alcoolica.* — Gr. 40 di benzoilacetone $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . CH_3$ furono sciolti in cc. 500 di soluzione alcoolica satura di ammoniaca, ed esposti alla luce solare dal 16 maggio al 30 luglio 1912. Nel tubo si trovano magnifici cristalli duri e splendenti; raccolti e lavati con poco alcool pesano gr. 10 e senza ulteriore purificazione, si fondono a 140-142°; la soluzione alcoolica appena gialliccia, distillata a b. m. e lasciata raffreddare, fornisce altri 25 gr. di cristalli fus. a 142-143°. Non resta quindi dubbio che tutto il benzoilacetone si sia trasformato in benzoilacetoimide

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . C(NH) . CH_3$$

ottenuta da Fischer e C. Bülow [1] e fusibile a 143°.

3. *Benzile ed ammoniaca alcoolica.* — L'azione dell'ammoniaca alcoolica sul benzile è stata studiata da Laurent [2]; da Henius [3] e da altri ed è stata osservata la formazione di diversi prodotti, cioè il benzilam, la benzilimide, l'imabenzile; e però questa esperienza fu fatta al solo scopo di vedere se sotto l'azione della luce la reazione fosse andata in modo diverso. Ed infatti sembra che così sia avvenuto, perchè oltre ai prodotti sopraindicati, ho ottenuto una sostanza bianca polverosa, che non si fonde ancora a 300°. Non ho creduto pel momento di continuare questo esame che richiede molto tempo, trattandosi di una reazione così complessa.

4. *Dimetilpirone ed ammoniaca alcoolica* (con G. Chieffi). — Furono esposti alla luce gr. 10 di dimetilpirone sciolti in 100 cc. di ammoniaca alcoolica dal settembre 1909 al luglio 1910. La soluzione si colora appena in giallo pallido, e svaporata lascia cristallizzare del dimetilpirone inalterato.

5. *Acetofenone con ammoniaca in alcool metilico, metilammina ed etilammina.* — Insieme al Dr. C. Maselli [4] abbiamo mostrato che per l'azione della luce sopra un miscuglio di acetofenone e di am-

[1] Berichte, t. 18, p. 2134 (1885).
[2] J. prack. Chemie, t. 27, p. 312 (1843); t. 35, p. 463 (1845).
[3] Berichte, t. 16, 890 (1883); Annalen 228, 342.
[4] Gazz. chim. ital., 42 (I) pag. 65 (1912).

moniaca alcoolica si forma un nuovo alcaloide $C_{18}H_{22}N_2$, ed abbiamo supposto che alla sua formazione prendesse parte l'alcool o un suo derivato. Le difficoltà che s'incontrano per stabilire la costituzione di questo alcaloide, mi hanno spinto prima di ogni altro ad esaminarne più da presso la genesi, e come ho già accennato nella memoria indicata, furono fatte delle esperienze sostituendo all'ammoniaca alcoolica l'ammoniaca in soluzione nell'alcool metilico, e soluzioni alcooliche di metil e di etilammina.

E prima di tutto per potere meglio identificare l'alcaloide $C_{18}H_{22}N_2$, che per brevità chiamerò da ora in poi col nome di *fotoacetofenina*, ne ho preparato il picrato. Esso si ottiene facilmente trattando una soluzione acetica della base con soluzione alcoolica di acido picrico, e si purifica per cristallizzazione dall'alcool bollente. Si ha così in laminette di color giallo di solfo, splendenti, fusibili a 266-267°. Se ne determinò l'azoto:

gr. 0,2540 fornirono cc. 18,5 di N a 11° e alla pressione di 765 mm. Cioè %

Azoto	14,34

Per il picrato $C_{18}H_{22}N_2 + C_6H_3(NO_2)_3OH$ si calcola

Azoto	14,25

Gr. 50 di acetofenone furono sciolti in 200 cc. di ammoniaca sciolta in alcool metilico puro ed esposti alla luce dal 9 aprile al 30 luglio 1912.

Ad evitare che i prodotti potessero resinificarsi per lo scaldamento, il contenuto del tubo fu versato in una larga capsula ed abbandonato alla evaporazione spontanea sotto una cappa; dopo due mesi si ottenne un residuo oleoso bruno, senza alcun segno di sostanza cristallizzata, di reazione fortemente alcalina, che si scioglie in acido acetico con riscaldamento; la soluzione acetica per aggiunta di acqua precipita un olio bruno che si deposita facilmente; la soluzione acetica limpida decantata dall'olio precipita con ammoniaca una sostanza che si raccoglie in fondo al vaso sotto forma di un olio denso giallo, dal quale si separa nuova resina bruna per una seconda soluzione in acido acetico e precipitazione con acqua: la soluzione acquosa riprecipitata con ammoniaca fornisce la base sotto forma di un olio. Questa base non dà nè il cloridrato poco solubile, nè il picrato caratteristici della fotoacetofenina. Non l'ho studiato

ulteriormente, perchè bastava al mio scopo provare che con l'alcool metilico la reazione andava diversamente.

In un'altra esperienza gr. 50 di acetofenone furono mischiati a cc. 180 di soluzione di metilammina in alcool assoluto, al 33 %. L'esposizione alla luce ed il modo di operare furono eguali a quelli della operazione precedente. Si ottiene per evaporazione spontanea un residuo di pochi grammi oleoso giallo con cristallini: questo residuo si trattò con etere sino a che usciva incoloro; l'etere trasporta principalmente la resina, ed il residuo in esso insolubile, bollito ancora con alcool, si cristallizza finalmente dal benzolo e si ottiene così in magnifici cristallini lucenti fus. a 197-198°. Si forma quindi una sostanza diversa dalla fotoacetofenina.

Una terza esperienza ho fatto esponendo alla luce gr. 50 di acetofenone con cc. 150 di soluzione di etilammina (33 %) in alcool assoluto. La durata dell'insolazione e il trattamento fu simile a quello delle due esperienze precedenti. Si ottiene per l'evaporazione spontanea un residuo bruno vischioso commisto ad alcuni cristallini, che raccolti, lavati con etere e cristallizzati dall'alcool si fondono a 120-122° (acetofenonpinacone ?).

L'etere svaporato lascia un residuo oleoso che contiene una base e che si scioglie con innalzamento di temperatura in acido cloridrico; per togliere la resina si estrasse la soluzione cloridrica con etere, e poscia si precipitò con ammoniaca; la resina molle che così si ottiene fu bollita con acqua, poi si scioglie nuovamente in acido cloridrico, si svapora e si tratta con soluzione acquosa concentrata di acido picrico. Si ha un abbondante precipitato che raccolto, e cristallizzato dall'alcool bollente, fonde a 200-201°. Una determinazione di azoto ha fornito:

gr. 0,1685 diedero cc. 20,5 di N ($t = 12°$; $p = 763$).

Cioè %

Azoto 14,43

Questi numeri conducono a quelli di un picrato

$$C_{18}HN_2 . C_6H_2(NO_3)_3OH$$

per le quali si calcola

Azoto 14,25

però le proprietà della base, ed il punto di fusione del picrato di

più di 60° più basso di quello della fotoacetofenina, possono indurre a credere che si tratti di un isomero.

In ogni modo in nessuna delle tre esperienze in cui abbiamo impiegato l'ammoniaca in soluzione nell'alcool metilico, o le soluzioni alcooliche di metil ed etilammina ha dato luogo alla formazione della fotoacetofenina, la quale cosa conferma la supposizione che nella sua formazione entrano a far parte tanto l'ammoniaca quanto l'alcool.

6. *Acido parabanico ed ammoniaca alcoolica* (con Perret). — Si sciolsero a caldo gr. 20 di acido parabanico in 120 cc. di acqua, si aggiunsero 300 cc. di ammoniaca alcoolica, e senza tener conto del precipitato formatosi, si tenne alla luce dal 15 maggio al 31 dicembre 1912. Si trova nel tubo una massa cristallina perfettamente bianca che bollita con acqua, lascia una parte insolubile, che non si fonde nemmeno a 280°; l'alcool ammoniacale svaporato lascia un residuo che anch'esso bollito con acqua dà una sostanza insolubile ed infusibile. Questa sostanza è volatile e svolge odore di acido cianico, mentre le porzioni solubili in acqua svolgono ammoniaca per lo scaldamento.

All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

gr. 0,2963 fornirono gr. 0,3008 di CO_2 e gr. 0,1180 di H_2O.

gr. 0,1757 diedero cc. 48 di azoto a 18° e 760 mm.

Onde per 100:

Carbonio	27,61
Idrogeno	4,46
Azoto	31,48

Questa sostanza sciolta in acido acetico all'ebollizione e cristallizzata da esso, resta inalterata; anche nell'acido nitrico si scioglie per leggero calore, ed è riprecipitata inalterata per aggiunta di acqua, infatti una determinazione di azoto ha dato:

gr. 0,1503 fornirono cc. 40,7 di azoto a 16° e 763 mm.

Cioè per 100:

Azoto	31,54

Questa sostanza non è evidentemente nè acido parabanico nè un sale ammonico. La sua composizione corrisponde alla somma degli elementi di una molecola di ossalantina e $2NH_3$ per la quale si calcola

Carbonio	27,3
Idrogeno	4,5
Azoto	31,8

A conferma di questa supposizione diremo che con gr. 5 di acido parabonico, sciolti in 25 cc. di acqua ed aggiunti di 100 cc. di alcool ed esposti alla luce per un intera estate, all'apertura del tubo si constatò la formazione di aldeide, e la sostanza solida che prima si era sciolta in 25 cc. di acqua, restò per la maggior parte indisciolta per la ebollizione con 60 cc. Il nuovo prodotto si fonde a 227°, ed a più alta temperatura svolge odore di acido cianico. Una determinazione di azoto ha dato:

gr. 0,1529 fornirono gr. 32,2 di azoto a 18° e 755 mm.

Cioè per 100

Azoto 24,05

Per l'ossalantina ottenuta da Schliper ([1]) e studiata da Linpricht ([2]) si calcola:

Azoto 24,34

7. *Acido barbiturico ed ammoniaca alcoolica.* Esperienze fatte in modo analogo a quelle con l'acido parabanico hanno provato che l'alcool non ha azione sull'acido barbiturico, e che con l'ammoniaca alcoolica si forma il sale di ammonio.

8. *Anilina e benzofenone.* — Gr. 36 di anilina e gr. 16 di benzofenone furono esposti alla luce dal 9 ottobre 1908 sino a tutto il 1910. Si ha un liquido denso, fortemente colorato in bruno, che fu trattato con acido cloridrico diluito ed agitato con etere, il quale trasporta soltanto una sostanza peciosa; la soluzione acquosa acida fu neutralizzata con idrato potassico ed estratta nuovamente con etere, il quale questa volta lascia per lo svaporamento un residuo nero abbondante, che col riposo, si rapprende in grossi cristalli, i quali, sciolti in alcool e decolorati per la ebollizione con nero animale, furono riconosciuti per benzofenone inalterato. Sembra adunque che non si sia formata una base per condensazione, quantunque il fatto che l'etere non abbia trasportato il benzofenone in presenza dell'acido cloridrico faccia sospettare la formazione di un prodotto di condensazione che venga scisso dalla potassa.

([1]) Annalen t. 46, p. 2.
([2]) Id. t. 111, pag. 134.

9. *p.Toluidina ed acetofenone* (con G. Perret). Gr. 25 di paratoluidina si sciolgono con enorme abbassamento di temperatura in gr. 50 di acetofenone. Il miscuglio rimase esposto alla luce dal maggio al dicembre 1912. Si tratta con HCl diluito; viene a galleggiare un olio, che purificato bolle a 199-200° ed ha tutti i caratteri dell'acetofenone. La soluzione cloridrica dà con idrato potassico un precipitato che si rapprende in una massa di cristalli fusibili a 47-48° e che sono perciò p.toluidina inalterata.

Anche in questo caso non è avvenuta reazione.

10. *Metilanilina ed amilene.* — Gr. 50 di metilanilina e gr. 50 di amilene furono esposti alla luce in tubo chiuso dal 13 maggio al 31 dicembre. Il liquido è colorato in rosso vinoso; scacciato a b. m. l'amilene, il resto distilla tutto fra 192-196° mentre la metilanilina bolle a 193°,5 e rimangono tracce bollenti sino a 210°, le quali, trattate con acido cloridrico diluito, si sciolgono in gran parte lasciando piccolissima quantità di un olio leggero che ha l'odore caratteristico di menta dei polimeri dell'amilene. Non ha perciò luogo reazione.

11. *Metilanilina ed acetofenone.* — Gr. 100 di metilanilina mischiati con gr. 100 di acetofenone furono esposti all'azione della luce dal 13 maggio al 31 dicembre 1912. Si ha un liquido color giallo pallido che si distilla in corrente di vapore: passa un olio limpido, che, disseccato col cloruro di calcio fuso, comincia a bollire a 170° e passa sino a 230°; la maggior parte distilla però fra 190-210°. In considerazione della vicinanza nella temperatura di ebollizione della metilanilina e dell'acetofenone, abbiamo trattato tutto con acido cloridrico ed abbiamo così riconosciuto che si trattava effettivamente di una mescolanza di queste due sostanze.

Nel pallone in cui si fece la distillazione col vapor d'acqua resta una sostanza bruna, vischiosa, solubile in alcool; la soluzione svaporata spontaneamente, separa una parte nera peciosa, e, separata per decantazione, fornisce per ulteriore svaporamento un residuo della consistenza della melassa, che si scioglie in etere. La soluzione eterea si agita con acido cloridrico; essa dà con ammoniaca un precipitato oleoso che si estrae con etere: si ha così la base in forma di una sostanza vischiosa di color giallo bruno, mentre che l'etere separato dalla soluzione acida lascia per svaporamento un residuo, che è misto di una resina e di cristalli ben definiti che si fondono a 119 - 123° e sono evidentemente acetopinacone.

La base estratta dalla soluzione eterea per agitazione con acido cloridrico, successiva precipitazione con ammoniaca ed estrazione con etere, é instabilissima e si resinifica rapidamente. Si fece disciogliere in acido cloridrico, si filtrò dalla resina, e se ne preparò il cloroplatinato, usando l'avvertenza di precipitarlo prima incompletamente, e poscia aggiungendo un eccesso di cloruro di platino, in modo da ottenere due porzioni di cloroplatinato.

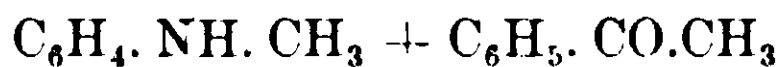
1ª porzione. Da gr. 1,6556 di cloroplatinato si ebbe un residuo di gr. 0,3700 di platino;

2ª porzione. Da gr. 0,1414 si ebbe un residuo di gr. 0,0322

Cioè per 100

	1ª	2ª
Platino	22,34	22.77

Questi risultati conducono ad ammettere che si sia formato un prodotto di condensazione fra l'acetofenone e la metilanilina

$$C_6H_4.NH.CH_3 + C_6H_5.CO.CH_3$$

il cui cloroplatinato richiede %:

Platino	22,62

12. *Metilanilina e benzofenone.* — gr. 100 di metilanilina e gr. 100 di benzofenone furono esposti alla luce solare dal 13 maggio al 31 dicembre 1912. Si ha così un liquido denso gialliccio, e dei magnifici cristalli trasparenti incolori, che, raccolti e lavati con etere, pesano gr. 10, e furono riconosciuti per benzopinacone.

La parte liquida si distilla col vapor d'acqua, che trasporta un olio, che, raccolto e disseccato, bolle fra 180 e 200°, e fu riconosciuto per metilanilina.

Nel pallone resta un olio denso, al quale fu aggiunto acido cloridrico, e si agitò con etere, che trasporta del benzofenone inalterato mischiato a della resina.

La soluzione cloridrica, che è colorata in rosso, e colora fortemente la pelle, dà con ammoniaca un precipitato che si colora all'aria, e che si estrae con etere al quale impartisce un colore rosso rubino intenso; la soluzione eterea, agitata con HCl, si scolora completamente, mentre si colora in rosso bruno la soluzione acquosa acida.

Ad una parte della soluzione cloridrica si aggiunse cloruro di platino, prima in quantità insufficiente, poi nella soluzione filtrata in

modo da ottenere due porzioni di cloroplatinato. Queste, analizzate, diedero:

1ª porzione. Da gr. 0,3832 si ebbero gr. 0,1120 di platino.

2ª porzione. Da gr. 0,1822 si ebbero gr. 0,0442 di platino.

Cioè per 100

	1ª	2ª
Platino	29,23	29,26

Una parte del cloroplatinato della prima precipitazione si fece bollire in alcool che lo sciolse in parte lasciando un residuo bruno; la soluzione alcoolica, per aggiunta di etere, diede un precipitato giallo arancio. Si analizzarono ambedue.

I. Gr. 0,2131 della parte indisciolta in alcool diedero gr. 0,066 di platino;

II. Gr. 0,1568 della parte sciolta in alcool diedero gr. 0,0499 di platino.

III. Gr. 0,2185 dell'ultima diedero gr. 0,2139 di CO_2 e gr. 0,0733 di H_2O.

IV. Gr, 0,1994 della porzione solubile diedero cc. 7,3 di azoto a 17° e 755 mm.

Cioè per 100

	I	II	III	IV
Platino	30,12	31,82	—	—
Carbonio	—	—	26,70	—
Idrogeno	—	—	3,75	—
Azoto	—	—	—	4,20

Il punto di fusione del cloroplatinato fu trovato fra 192-194° per la parte sciolta in alcool, ed a 195-197° per quella indisciolta.

La composizione si avvicina notevolmente a quella del cloroplatinato di metilanilina per il quale si calcola

Platino	31,27
Carbonio	26,21
Idrogeno	3,20
Azoto	4,48

Il comportamento di questa base, il colore intenso di cui è dotato il cloridrato, la instabilità dei suoi sali, ed altri fatti ravvicinano

questa base ai prodotti ottenuti da Willstätter e Kolb [1] dalla tetra e dimetilbenzidina

Il cloridrato da me ottenuto è ridotto dall'anidride solforosa e assorbe l'idrogeno in presenza del nero di palladio nel rapporto di due atomi per una molecola di metilanilina. Dà un prodotto verde per ossidazione.

Quantunque in tutte le diverse reazioni fotosintetiche descritte in queste memorie non sia stato mai ottenuto il collegamento diretto di due gruppi aromatici, e però a priori ci sembri difficile che si sia formato un derivato della benzidina, pure, in considerazione della facilità con la quale la metil e la dimetilanilina si ossidano per dare derivati alchilici della benzidina, non permette di escluderne la possibilità.

L'argomento è certamente importante e merita di essere chiarito.

13. *Benzamide e sostanze varie.* — Ho voluto esaminare il comportamento della benzamide $C_6H_5 . CO . NH_2$ che avrebbe potuto reagire sia pel gruppo chetonico sia per quello amidico. Però con benzamide, il decano, il p.xilene, l'alcool benzoico, e l'acetofenone non reagiscono per la esposizione alla luce continuata per otto mesi, fra i quali era compreso l'intero periodo estivo.

14. *Chinaldina ed acetofenone* (con G. Perret). — Gr. 30 di chinaldina e gr. 30 di acetofenone furono esposti alla luce dal giugno al dicembre del 1912. Il prodotto si distilla col vapor d'acqua che trasporta un miscuglio di chinaldina ed acetofenone del peso di gr. 50 all'incirca. Nel pallone resta, dopo raffreddamento, una massa gialla, dura, dalla quale l'etere estrae un poco di resina, e lascia una massa cristallina che, senza ulteriore purificazione, si fonde a 205-207°.

Questa sostanza cristallizza dall'alcool bollente, in cui del resto è poco solubile, in aghetti corti e lucenti; è pure mediocremente solubile in benzolo bollente. Allo stato puro si fonde a 208-209°. All'analisi ha dato:

gr. 0,316 fornirono gr. 9542 di CO_2 e gr. 0,1787 di H_2O;

gr. 0,3355 diedero cc. 27,5 di azoto a 15° e 755 mm.

Cioè per %

Carbonio	83,52
Idrogeno	6,42
Azoto	9,49
	99,43

[1] Berichte, 37, p. 1761 (1904).

e però trattasi di una sostanza priva di ossigeno.

Questa sostanza ha proprietà basiche, e la sua soluzione alcoolica rende azzurra la carta rossa di tornasole.

Fornisce un picrato che cristallizza dall'alcool in sottilissimi aghi di color rosso arancio, fusibili verso 230° scomponendosi.

I. Gr. 0,2432 di questo picrato hanno dato cc. 25,2 di azoto a 13° e 759 mm.

II. Gr. 0,1205 dello stesso picrato ricristallizzato dall'alcool hanno fornito cc. 12,5 di azoto a 13° e 761 mm.

Cioè %

	I	II
Azoto	12,07	12,22

Di questo prodotto abbiamo pure preparato un cloroplatinato.

Gr. 0,3160 fornirono gr. 0,0861 di platino.

Gr. 0,3258 fornirono gr. 0,0881 di platino.

Cioè %

	I	II
Platino	27,26	27.05

È molto probabile che questo alcaloide sia la dichinaldina ottenuta da Hinz [1] fusibile a 206-207° e per la quale si calcola:

Carbonio	84,5
Idrogeno	5,6
Azoto	9,85
Azoto nel picrato	13,65
Platino nel cloroplatinato	28,12

Operando nelle stesse condizioni con benzofenone non abbiamo ottenuto risultati.

15. *Benzilammina e benzofenone.* — Fu esposto alla luce in un tubo chiuso dal 21 maggio al 30 luglio 1912 un miscuglio di gr. 30 di benzofenone con gr. 30 di benzilammina. Il tutto si trasforma in una massa solida impregnata di un olio denso giallo, ed all'apertura del tubo si nota notevole pressione gassosa ed odore marcato di ammoniaca. La sostanza è così attaccata al tubo che è impossibile distaccarla onde fu necessario frantumare il tubo; trattando con etere e trasportato l'olio e resta una sostanza bianca, pochissimo solubile

(1) Annalen t. 242. p. 326.

in alcool; invece è molto solubile in benzolo bollente e da un miscuglio bollente di benzolo ed alcool cristallizza in laminette perfettamente incolori, che si fondono a 148-150°. Questa sostanza ha i caratteri di una base, si volatizza senza lasciare residuo, ma il distillato odora fortemente di ammoniaca, dà un acetato solubilissimo nell'acqua e che non abbiamo ottenuto cristallizzato, ed un cloridrato che dall'acqua bollente si separa in aghi fusibili a 158-160°.

All'analisi abbiamo avuto i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2397 fornirono gr. 0,7209 di CO_2 e gr. 0,1465 di H_2O.

II Gr. 0,3332 fornirono cc. 18,4 di N a 22°,5 ed a 756 mm. di pressione.

III. Gr. 0,3441 fornirono cc. 18,6 a 22° ed a 760 mm.

Questi risultati conducono alla formola di un prodotto di addizione del benzofenone e della benzilammina $C_{13}H_{10}O + C_7H_7NH_2$. Infatti:

	I	II	III	Calcolato
Carbonio	82,02	—	—	82,3
Idrogeno	6,79	—	—	6,5
Azoto	—	6,37	6,19	4,8

Anche il cloridrato conferma questa formola perchè gr. 0,2513 diedero gr. 0,1020 di AgCl, onde per 100

Cloro	10,04

mentre si calcola:

Cloro	10,9

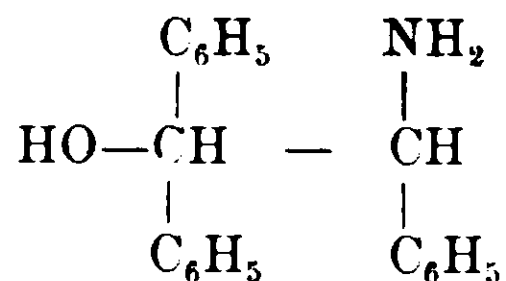
Di questa sostanza abbiamo determinato il p. m. col metodo crioscopico in soluzione nel benzolo e nell'acido acetico ed abbiamo ottenuto i seguenti risultati.

In benzolo:

Concentrazione	Abbassamento	P. M. (K = 50)
0,321	0°,06	280,5
0,833	0 ,15	283,3
2,074	0 ,37	285,9
In acido acetico:		
0,732	0°,10	284,1
1,612	0, 22	283.7
3,137	0, 42	289,8

mentre per il composto indicato il p. m. è = 289.

Come si vede adunque la reazione in questo caso è proceduta come con gli altri composti contenenti il CH_2 e la nuova sostanza deve avere la costituzione:

$$
\begin{array}{ccc}
 & C_6H_5 & & NH_2 \\
 & | & & | \\
HO- & CH & - & CH \\
 & | & & | \\
 & C_6H_5 & & C_6H_5
\end{array}
$$

16. Ho voluto esaminare anche il comportamento del CO dell'urea ed ho prescelto per le esperienze la difenilurea; ma in nessun caso mi è stato possibile ottenere una trasformazione analoga a quella dei chetoni o delle aldeidi.

17. *Etilsuccinimide e benzofenone.* — Fu esposto alla luce dal 15 maggio al 30 luglio 1911 un miscuglio di gr. 27 di etilsuccinimide e di gr. 35 di benzofenone, fuso preventivamente per avere un miscuglio omogeneo. Per cristallizzazione dall'alcool e dal benzolo si separano due sostanze, una fusibile verso 191–195°, l'altra a 158-162°.

La prima non contiene azoto ed ha dato all' analisi i seguenti risultati.

Gr. 0,1943 fornirono gr. 0,6180 di CO_2 e gr. 0,0748 di H_2O.

Cioè %

Carbonio	88,6
Idrogeno	4,4

Quella fusibile a 158-162° è azotata gr. 0,2895 diedero c.c. 7,4 di azoto a 16° e 757 mm. di pressione, ossia %

Azoto 2,95

Se si tiene presente che l'etilsuccinimide ottenuto la prima volta da Mentschutkin [1] si fonde a 26°, che per il benzopinacone si calcola:

Carbonio	85,4
Idrogeno	6,0

e che l'etilsuccinimide contiene:

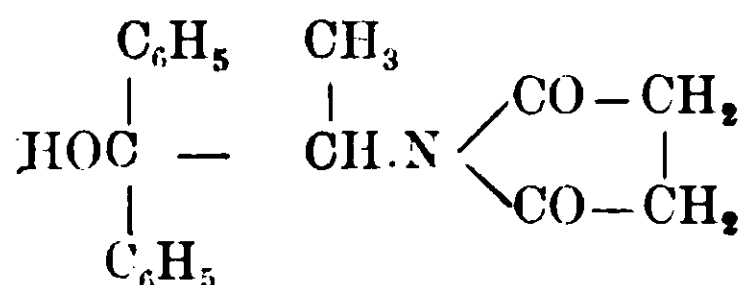
Azoto % 11,0,

e che un composto equimolecolare di etilsuccininide e di benzofenone contiene:

Azoto 4,5,

deve dedursi che le sostanze analizzate non erano pure, ma che dal-

l'altro lato non è improbabile che si sia formato il prodotto di addizione, al quale probabilmente spetta la formola

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & CH_3 & \\ | & | & \diagup CO-CH_2 \\ HOC - & CH.N & \qquad | \\ | & & \diagdown CO-CH_2 \\ C_6H_5 & & \end{array}$$

18. *α-Metilindolo ed aldeide salicilica.* — Gr. 10 di α-metilindolo si sciolgono a freddo in gr. 20 di aldeide salicilica. Il miscuglio. esposto alla luce durante i mesi di giugno e luglio 1912, si rapprende quasi tutto in una massa fortemente colorata. Trattando con etere, viene trasportata la sostanza colorante, e resta una sostanza bianca fusibile a 223-225°; un'altra porzione di questa sostanza si separa dall'etere di lavaggio per aggiunta di etere di petrolio.

La sostanza rossa sciolta nell'etere è poco solubile nel benzolo, solubile in acido acetico ed in etere, e assume all' aria un colore rosso intenso, ora porporino, ora di sangue, ed ha i caratteri di un rosso d'indolo.

L' analisi di questa sostanza non completamente pura ha fornito:

gr. 0,1990 diedero gr. 0,5826 di CO_2 e gr. 0.1136 di H_2O.

gr. 0,2186 diedero c.c. 7,9 di azoto a 26°,5 ed a mm. 764.

Cioè per cento:

Carbonio	79,84
Idrogeno	6,39
Azoto	4,23

Per un prodotto di addizione del metilindolo e dell'aldeide salicilica si calcola:

Carbonio	75.9
Idrogeno	5,9
Azoto	5 5

ma con ciò non intendo affermare che sia tale il prodotto ottenuto: al mio scopo basta conoscere che il metilindolo reagisce con l'aldeide salicilica, evidentemente per una condensazione tra i gruppi $-CH_3-$ e $-COH$.

19. *α-Metilindolo con acetofenone e con benzofenone.* — Restano i prodotti inalterati e solo si forma una sostanza rossa resinosa.

20. *Comportamento del p. Amido-acetofenone.* — Insieme al Dr. Perret abbiamo studiato il comportamento del p.amido-acetofenone con l'alcool, il nitrile p. toluico, e l'alcool benzoico, esponendo le tre coppie di sostanze alla luce solare per una intera està. Tranne che poca quantità di sostanze resinose che si formano i prodotti sono rimasti analterati.

IL

21. *Lutidina con acetofenone e con benzofenone.* — La lutidina con l'acetofenone esposti alla luce per una intera està rimangono inalterati.

La lutidina col benzofenone dà luogo alla formazione di piccole quantità di benzopinacone (circa il 5 $^0/_0$ del benzofenone adoperato) ma non ci è stato possibile d'identificare il prodotto complementare derivato dalla lutidina.

22. *Collidina con benzofenone* [1] (con G. Chieffi). — Gr. 20 di collidina (trimetilpiridina) e gr. 16 di benzofenone furono esposti alla luce dal luglio 1909 al febbraio 1910. Nel tubo si trova una massa cristallina impregnata di un olio denso, i cristalli si raccolgono alla pompa, si lavano con benzolo, e cristallizzati dall'alcool si fondono a 205-207°.

Il liquido filtrato, liberato dal benzolo, bolle per la maggior parte fra 170 e 180° ed è costituito da collidina inalterata.

La sostanza fusibile a 205-207° ha dato all'analisi:

I. Gr. 0,2830 diedero gr. 0,8508 di CO_2 e gr. 0,188 di H_2O.

II. Gr. 0,2753 diedero cc. 10,8 di azoto a 15° e 768 mm.

Cioè per cento:

Carbonio	82,9
Idrogeno	7,3
Azoto	4,64

mentre per la formola di un prodotto di addizione $C_8H_{11}N + C_{13}H_{10}O$ del benzofenone con la collidina si calcola

Carbonio	83,1
Idrogeno	6,9
Azoto	4,6

[1] Una notizia preliminare fu annunziata alla Società Chimica Italiana nella seduta del 13 Marzo 1910. Rendiconti 1910. p. 105.

Questa sostanza ha proprietà basiche. Riscaldata fonde e si volatilizza. Un cristallino con una goccia di H_2SO_4 si colora dapprima in giallo rossastro, e poi in verde che diventa più netto per l'aggiunta di una goccia di acqua, ma sparisce con acqua in eccesso. Con HNO_3 si ha colorazione gialla, che con H_2SO_4 diventa prima verde e poi rosso-sanguigno.

La soluzione acetica della base precipita in giallo col cromato potassico, ed in bianco con l'ossalato ammonico; con cloruro ferrico dà nè colorazione, nè precipitato.

La soluzione dell'alcaloide in HCl non precipita con cloruro di platino, nemmeno per aggiunta di alcool.

Mischiando invece la soluzione alcoolica della base con cloruro di platino, ed aggiungendo acqua, si ha un precipitato, che, raccolto ed asciugato, si scioglie in alcool caldo, e per raffreddamento si separa una sostanza di apparenza resinosa, mentre l'alcool decantato per aggiunta di acqua dà un precipitato rossastro. La resina separata per raffreddamento dall'alcool, e l'altra precipitata con acqua, contengono platino ed hanno fornito:

della prima gr. 0,0936 lasciarono un residuo di gr. 0,0164 di Pt.
della seconda gr. 0,1648 lasciarono un residuo di gr. 0,0352 »

Cioè per 100

Platino	18,61	21,3

mentre per un cloroplatinato $(C_{21}H_{21}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ si calcola

Platino	19,1

III.

23. In una Nota precedente fu accennato che l'acetonitrile ed il benzonitrile non reagiscono sotto l'azione della luce con l'amilene, ed abbiamo pure constatato che questi nitrili non reagiscono con gl'idrocarburi saturi.

Esclusa la reagibilità del gruppo CN e quella del gruppo C_6H_5 constatata in numerosi casi, abbiamo sottoposto al nostro studio i nitrili aromatici contenenti delle catene laterali, come i toluonitrili, o nei quali il collegamento del CN col gruppo aromatico avveniva per l'intermezzo del gruppo — CH_2 — come nel nitrile α-toluico.

24. *Paratoluonitrile ed acetofenone* (con Perret). — Il miscuglio di

gr. 70 di acetofenone e 70 di p.toluonitrile furono esposti alla luce solare dal 21 maggio al 31 dicembre 1912.

Il prodotto della reazione di color rosso arancio con fluorescenza verde, distillato col vapor d'acqua, dà un olio del peso di gr. 120, che, disseccato e distillato, passa quasi completamente fra 208 e 211°, ed è un miscuglio di acetofenone e p.toluonitrile che fu facile separare saponificando il nitrile con potassa alcoolica. Una piccola porzione però distilla fra 235 e 240°.

Nel pallone rimane un residuo bruno che si rapprende pel raffreddamento, e dal quale, per trattamento con alcool diluito, oltre ad acetofenonpinacone si ottiene un prodotto ben cristallizzato fusibile a 140-142°. Questa sostanza non contiene azoto. Una combustione ha dato :

gr. 0,4357 fornirono gr. 0,6920 di CO_2 e gr. 0,1272 di H_2O.

Cioè per 100:

Carbonio	80,07
Idrogeno	6,00

25. *Paratoluonitrile e benzofenone.* — Furono fusi insieme grammi 70 di nitrile e gr. 70 di benzofenone, ed esposti alla luce dal 21 maggio al 30 luglio 1912. Si trova una massa bianca impregnata di un olio denso, che si filtra alla pompa e si lava con etere. L'olio si distilla col vapor d'acqua, che lo trasporta in gran parte ; la parte volatile, disseccata e distillata, passa tutta fra 210 e 225°, mentre il p.toluonitrile distilla a 214-217° (217°,8). La parte rimasta nel pallone si rapprende pel raffreddamento, ed è formata principalmente da benzofenone.

Dalla sostanza solida che pesa gr. 25, per reiterate cristallizzazioni frazionate in alcool, benzolo, etere di petrolio, non si riesce ad avere un corpo a punto di fusione costante, ma sempre dei prodotti che fondono da 165 a 185°, in limiti sempre assai estesi. Si fecero parecchie analisi.

I. Campione fus. a 165-173° — gr. 0,2354 fornirono cc. 9,6 di N (t = 19° ; p = 756).

II. Campione fus. a 176-180° — gr. 0,3182 fornirono gr. 0,9948 di CO_2 e gr. 0,1724 di acqua.

III. Campione fus. a 184-185° — gr. 0,2860 fornirono cc. 11,9 di N (t = 23° ; p = 760).

IV. Campione fus. a 165-173°, proveniente dal I per altre cristallizzazioni: gr. 0,2372 fornirono cc. 10,2 di N (t = 22°; p = 757).

V. Campione fus. a 185-186° — gr. 0,2850 fornirono cc. 11,8 di N a 19° e 760 mm.

VI. Campione I — gr. 0,2778 diedero CO_2 gr. 0,860 e H_2O gr. 0,1452.

Si calcola:

	I	II	III	IV	V	VI
Carbonio	—	85,26	—	—	—	84,42
Idrogeno	—	6,02	—	—	—	5,80
Azoto	4,61	—	4,66	4,82	4,73	—

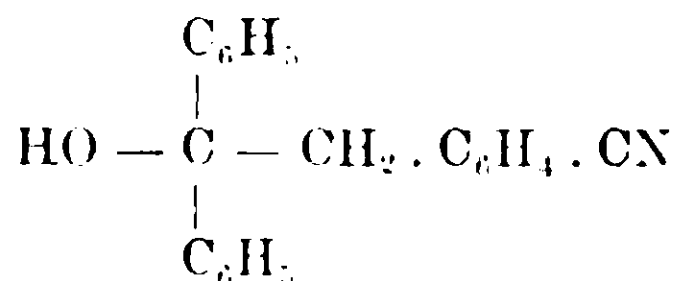
Per il prodotto di addizione del toluonitrile e benzofenone si calcola

Carbonio	84,0
Idrogeno	6,0
Azoto	4,78

e, tenendo presente che per il benzopinacone è richiesto

Carbonio	85,2
Idrogeno	6,0,

la cosa più probabile si è che si tratti di un prodotto di addizione mischiato con un poco di benzopinacone. Il nuovo composto sarebbe:

$$HO - \underset{C_6H_5}{\overset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_2 . C_6H_4 . CN$$

26. *Metatoluonitrile e benzofenone.* — Gr. 50 di ciascuno dei due prodotti furono mischiati ed esposti alla luce dal 21 maggio al 30 luglio 1912.

Si ottiene una massa cristallina dura e bianca, ed un olio denso. La sostanza cristallina separata e lavata con poco etere pesa gr. 10 e si fonde senz'altra purificazione a 148-152°. Purificata per cristallizzazione dall'alcool, si fonde allora a 156-157°.

L'olio fu riconosciuto per un miscuglio di benzopinacone e m.toluonitrile, contenente in soluzione un poco della sostanza solida cennata.

Anche in questo non si riesce ad avere un prodotto a punto di fusione ben definito, ma sempre oscillante fra i 153 e 163°, ed una sola porzione fu ottenuta fus. a 156-157°.

I. Porzione fus. a 156-157° — gr. 0,2313 fornirono cc. 9,6 di N (t = 19°: p = 759).

II. Gr. 0,2762 di sostanza della porzione precedente diedero gr. 0,8550 di CO_2 e gr. 0,1468 di H_2O.

III. Porzione fus. a 152-165° — gr. 0,3206 diedero cc. 8,8 di N (t = 21; p = 761).

Cioè %:

	I	II	III
Carbonio	—	84,42	—
Idrogeno	—	5,90	—
Azoto	4,74	—	3,11

Per il composto di addizione si calcola

Carbonio	84,2
Idrogeno	5,7
Azoto	4,68

27. *Ortotoluonitrile e benzofenone.* — Gr. 50 dell'uno e gr. 50 dell'altro furono esposti alla luce dal 21 maggio al 31 dicembre 1912. Non si forma sostanza solida, ma il prodotto della reazione è un liquido, dal quale una corrente di vapore trasporta l'ortotoluonitrile insieme al benzofenone. Resta nel pallone un olio bruno che col tempo si concreta, e dal quale con numerose cristallizzazioni frazionate in alcool ed in benzolo, e lavaggi con etere siamo riusciti soltanto ad avere del benzopinacone fus. a 180-182°.

Gr. 0,2799 di questo prodotto diedero infatti gr. 0,8754 di CO_2 e gr. 0,1538 di H_2O, cioè:

	Trovato	Calcolato
Carbonio	85,30	85,25
Idrogeno	6,14	6,01

28. *Cianuro di benzile e benzofenone.* — Dirò preliminarmente che gr. 20 di cianuro di benzile furono esposti alla luce per la durata di circa 2 anni, e che esso non subì alcuna modificazione tranne una leggiera colorazione in giallo.

Gr. 50 di benzofenone si sciolsero (con notevole raffreddamento) in gr. 50 di cianuro di beuzile e furono esposti alla luce dal 18 dicembre 1909 al 22 luglio 1910. Si trova tutto rappreso in una massa cristallina, con poco liquido. Si raccoglie, si lava con etere, e poi con benzolo bollente in quantità insufficiente; resta così indisciolta

una sostanza che si fonde sopra 220°, la quale, cristallizzata dall'etere acetico, si presenta in masse di splendore serico, costituita da laminette, e si fonde a 222–223°. Di questa sostanza se ne ottiene gr. 4. Dai prodotti meno fusibili si ricava pure del benzopinacone ed un'altra sostanza fusibile a 158–167°. Del benzopinacone fus. a 181-183° fu fatta una analisi:

gr. 0,264 diedero gr. 0,1448 di H_2O e gr. 0,8243 di Co_2.

Cioè:

	Trovato	Calcolato
Carbonio	85,15	85,2
Idrogeno	6,09	6,0

Questo pinacone non era del resto purissimo ed una determinazione di azoto, che diede 0,24 % di questo elemento, prova che conteneva un poco di sostanza azotata.

La parte fusibile verso 160° dà una intensa colorazione con la potassa ed evidentemente contiene il prodotto di addizione (¹).

La sostanza fus. a 222-223° ha dato all'analisi:

I. gr. 0,2592 fornirono gr. 0,7880 di CO_2 e gr. 0,1212 di acqua.

II. gr. 0,2720 diedero cc. 28 di N ($t = 17°$; $p = 757$)

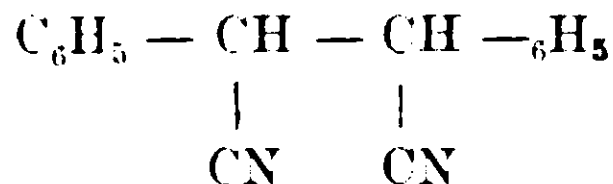
Cioè:

	I	II
Carbonio	82.91	—
Idrogeno	5,19	—
Azoto	—	11,89

Questi risultati provano da un lato che la sostanza non contiene ossigeno perchè la somma degli elementi determinati è 99,99, e dall'altro conducono alla formola $C_{16}H_{12}N_2$ per la quale si calcola

Carbonio	82,76
Idrogeno	5,17
Azoto	12,06

Questo corpo non è altro che nitrile difenilsuccinico:

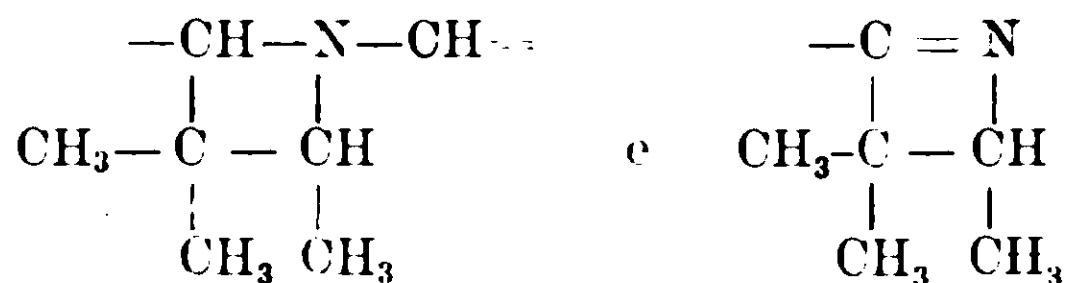
$$\begin{array}{c} C_6H_5 - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} - {}_6H_5 \end{array}$$

che esiste sotto due modificazioni fusibili rispettivamente a 160° ed a 239-240°, ed il cui miscuglio si fonde a 220° (²).

(¹) V. Hans Mayer p. 695: Hantsch e Glower, B. 40, 1519.
(²) Chalonay e Knövenagel, Berichte, 1892. 296.

La reazione in questo caso è analoga a quella che avviene fra il benzofenone e gl'idrocarburi aromatici, ed ha dato luogo alla formazione dei due tipi di composti.

29. *Cianuro di benzile e p.toluilaldeide* (con G. Perret). — In questa reazione, per la perdita del prodotto, ho potuto soltanto constatare la formazione del pinacone dell'aldeide toluica.

Prima di chiudere questa nota aggiungerò che ho voluto esaminare se l'amilene, che si somma alle aldeidi ed ai chetoni, potesse addizionarsi sotto l'azione dei raggi solari all'azoto unito al carbonio, come si addiziona a quello unito all'ossigeno, ed ho perciò fatto alcune esperienze con composti che contenevano il gruppo —CH = N.CH = o il gruppo nitrilico — C≡, per dar luogo a composti contenenti i gruppi

```
      —CH—N—CH—            —C = N
        |   |                |   |
CH3— C — CH     e   CH3-C — CH
        |   |                |   |
       CH3 CH3              CH3 CH3
```

Ma l'esperienza ha provato che, anche dopo lunga insolazione, l'amilene non si unisce nè alla piridina, nè all'aceto od al benzonitrile.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

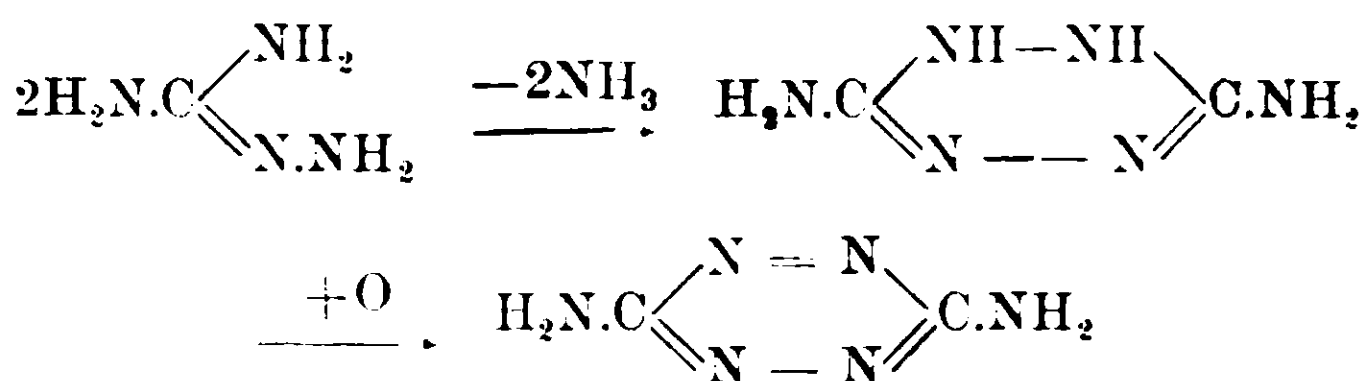
Sulla diaminotetrazina simmetrica.

Nota II di G. PONZIO e C. GASTALDI.

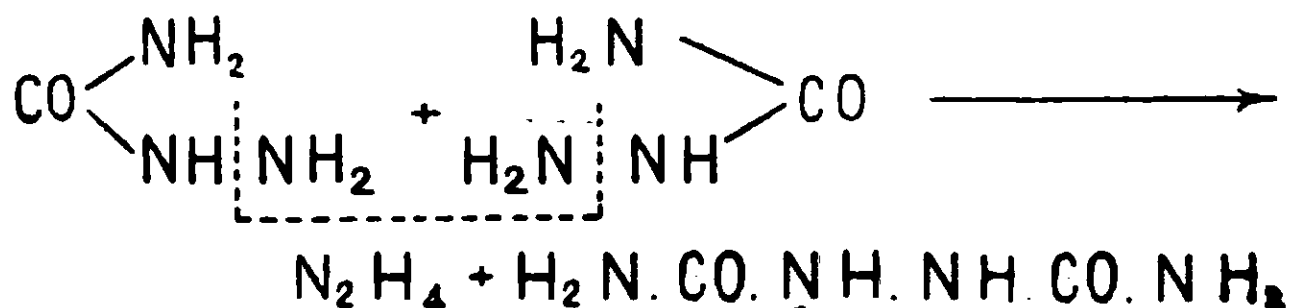
Nella Nota I su questo argomento [1] abbiamo dimostrato che l'aminognanidina (forma idrazonica) si condensa molto facilmente, con eliminazione di ammoniaca, in N-v-diidro-C-diaminotetrazina, la quale poi, all'aria, si ossida spontaneamente in diaminotetrazina simmetrica

[1] Gazz. Chim., XLIII, parte II; p. 129 (1913).

$$2H_2N.C\langle{}^{NH_2}_{N.NH_2} \xrightarrow{-2NH_3} H_2N.C\langle{}^{NH-NH}_{N\ --\ N}\rangle C.NH_2$$

$$\xrightarrow{+O} H_2N.C\langle{}^{N=N}_{N-N}\rangle C.NH_2$$

Il fatto, al quale abbiamo allora accennato, cioè che l'aggiunta di idrazina non favorisce la formazione della diidrodiaminotetrazina dall'aminoguanidina, ci fece escludere che la reazione della quale ci occupiamo si potesse spiegare coll'ipotesi ammessa da Pinner [1] nel caso della trasformazione della benzenildrazidina $C_6H_5.C\langle{}^{NH_2}_{N.NH_2}$ in N-v-diidro-C-difeniltetrazina $C_6H_5.C\langle{}^{NH-NH}_{N\ --\ N}\rangle C.C_6H_5$, vale a dire col passaggio per un composto intermedio $H_2N.C\langle{}^{NH\ ----\ NH}_{N.NH_2\quad H_2N.N}\rangle C.NH_2$

L'aver ora riconosciuto che nelle acque madri, dalle quali si separa la diaminotetrazina, non si riscontra idrazina, oltre a confermare la nostra opinione, ci permette anche di escludere che, nel caso nostro, possa trattarsi di una reazione analoga a quella che, secondo Curtius [2], si verifica nella trasformazione della semicarbazide in idrazodicarbonamide

$$CO\langle{}^{NH_2}_{NH\,\vdots\,NH_2} + {}^{H_2N}_{H_2N\,\vdots\,NH}\rangle CO \longrightarrow N_2H_4 + H_2N.CO.NH.NH.CO.NH_2$$

anche perchè, qualora si eliminasse, in un primo tempo, una molecola di idrazina da due di aminoguanidina, dovrebbe risultare, se questa assume la forma iminica $H_2N.C\langle{}^{NH}_{NH.NH_2}$ il composto $^{HN}_{H_2N}\rangle C.NH.NHC\langle{}^{NH}_{NH_2}$ (idrazodicarbonamidina), e se assume la forma

(1) Annalen, **297**, 230 (1897).
(2) Journ. f. Prakt. Chemie, **52**, 456 (1895).

idrazonica $H_2N.C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown N.NH_2\end{smallmatrix}$ il composto $\begin{smallmatrix}H_2N\\ H_2N\end{smallmatrix}\!\!>\!C = N.N - C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$ dai quali difficilmente si potrebbe poi passare all'anello tetrazinico.

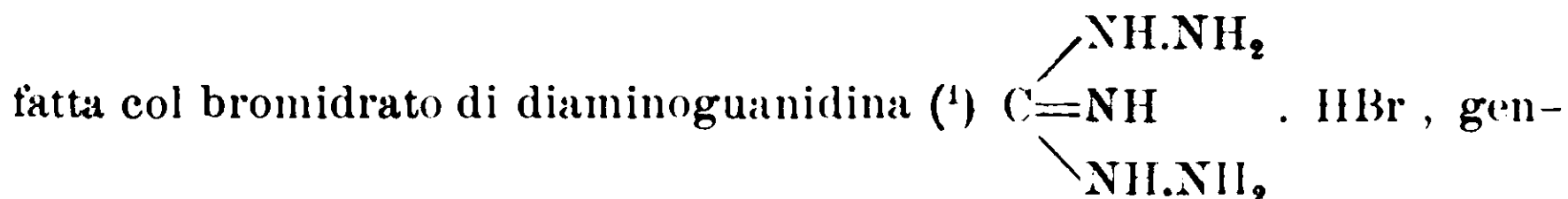
Quindi l'ipotesi più semplice è ancora quella di ammettere che la N-v-diidro-C-diaminotetrazina risulti direttamente da due molecole di aminoguanldina (forma idrazonica) con eliminazione di due molecole di ammoniaca, secondo lo schema indicato nella Nota I (loc. cit.).

Che l'aria (ossigeno) sia indispensabile per la formazione della diaminotetrazina simmetrica è provato dal fatto che dopo ogni filtrazione alla pompa la separazione della sostanza cristallizzata diventa molto più rapida; ma ciò non vuol dire che convenga cambiare le condizioni da noi consigliate come le più convenienti per la preparazione. È vero che, se, invece di mantenere sotto ad una campana la soluzione di aminoguanidina, la si espone all'aria libera, la colorazione rossa del liquido compare più presto e diventa tosto intensissima, ma, per contro, ha luogo una rapida carbonatazione e la diaminotetrazina che si separa è pochissima e molto impura.

Così pure è necessario che la quantità di idrato potassico da aggiungersi al cloridrato di aminoguanidina non sia in eccesso sul teorico, cioè, come abbiamo detto, gr. 6 della comune potassa all'alcool (all'85 % di KOH) corrispondenti a gr. 5,1 di idrato potassico per gr. 11 di cloridrato.

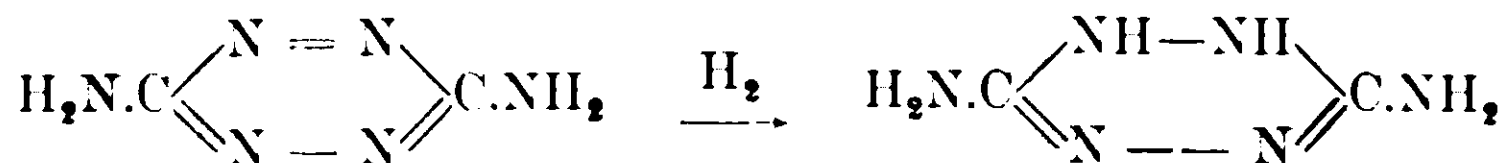
Operando nel modo descritto nella Nota 1 il rendimento è del 35-40 % del teorico.

Lo studio dei prodotti di trasformazione della diaminotetrazina simmetrica, come del resto quello di tutti i composti a pochi atomi di carbonio, presenta grandi difficoltà sperimentali e richiede molto tempo: per conseguenza in questa Nota ci limitiamo ad esporre i risultati delle nostre esperienze sulla riduzione, le quali, mentre confermano la struttura da noi assegnata alla diaminotetrazina simmetrica, ci hanno fatto conoscere una interessante, e finora non osservata, rottura del nucleo tetrazinico e ci hanno condotti a stabilire un nuovo metodo di formazione dei composti formazilici.

Prossimamente riferiremo sul comportamento delle aminoguanidine sostituite, ma possiamo già asserire che una prova preliminare fatta col bromidrato di diaminoguanidina [1] $C\begin{smallmatrix}\diagup NH.NH_2\\ =NH\\ \diagdown NH.NH_2\end{smallmatrix}$. HBr , gen-

[1] Gazz. Chim., XXXV, I, 294, (1905)

tilmente favoritoci dal Prof. Pellizzari, ci permette di prevedere che la nostra reazione è di carattere generale.

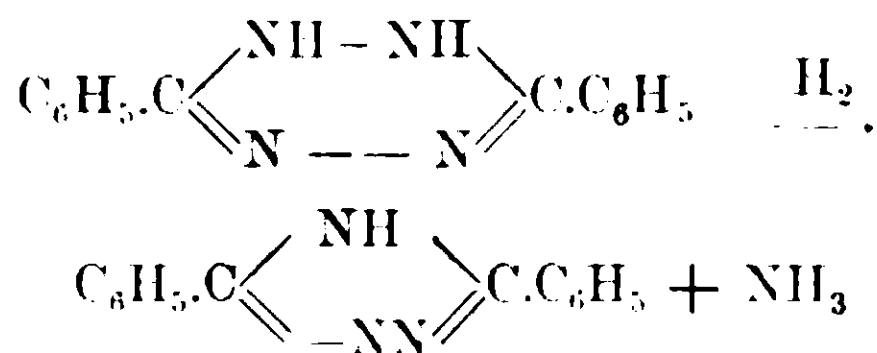
Azione dell'idrogeno solforato sullla diaminotetrazina simmetrica. — Come abbiamo già accennato nella Nota I, la diaminotetrazina simmetrica è ridotta dall'idrogeno solforato in N-v-diidro-C-diamino-tetrazina

$$H_2N.C\begin{matrix}\diagup N = N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.NH_2 \xrightarrow{H_2} H_2N.C\begin{matrix}\diagup NH-NH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - - N \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.NH_2$$

Infatti, aggiungendo alla diaminotetrazina una quantità di acqua insufficiente per scioglierla tutta e facendo passare, a freddo, nella sospensione, idrogeno solforato gassoso, i cristalli rossi a poco a poco scompaiono e, mentre si separa zolfo, si forma la diidrodiaminotetrazina, che è solubile ed incolora.

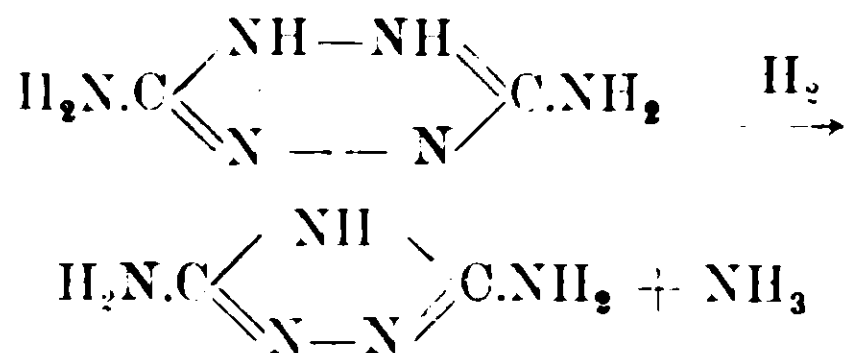
Dal liquido, però, per ossidazione, non si può più riottenere che una piccolissima quantità di diaminotetrazina, e ciò perchè, non appena formatasi, la N-v-diidro-C-diaminotetrazina subisce facilmente una ulteriore riduzione, in conseguenza della quale una parte del suo azoto è trasformato in ammoniaca. Di questo fatto se ne ha un indizio preliminare da ciò che nella riduzione della diaminotetrazina simmetrica con idrogeno solforato la quantità di zolfo che si separa è minima, sciogliendosi esso quasi tutto nel solfuro di ammonio che prima risulta.

Ora siccome secondo Pinner [1] la N-v-diidro-C-difeniltetrazina, può, se ridotta sia in ambiente acido che alcalino, perdere una molecola di ammoniaca e dare il C–difeniltriazolo

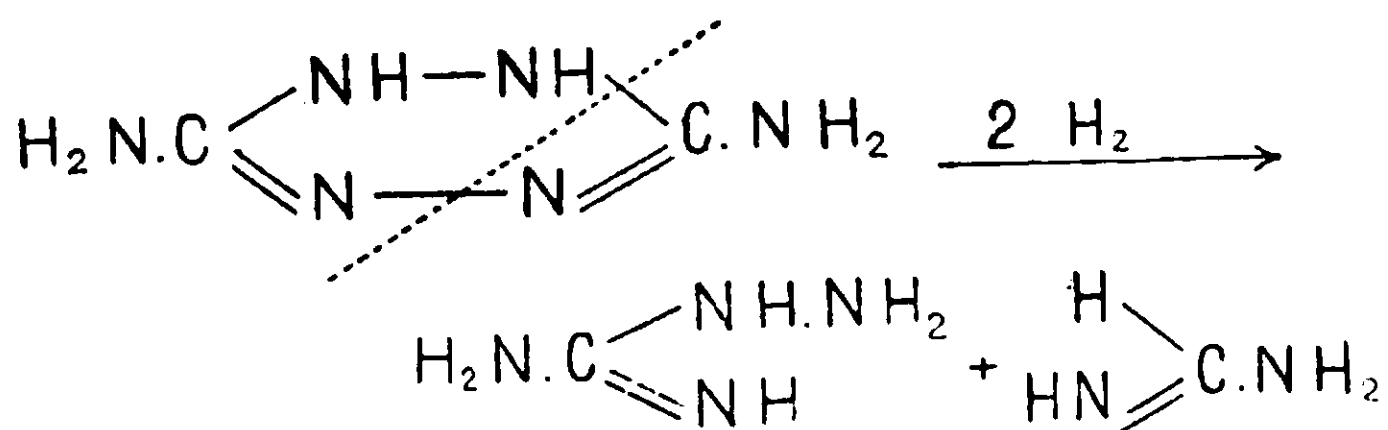
$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH - NH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - - N \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.C_6H_5 \xrightarrow{H_2}$$

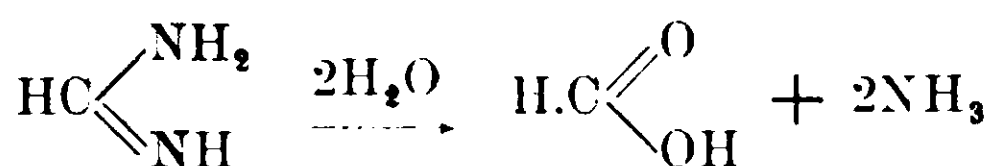
$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown -N\,N \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.C_6H_5 + NH_3$$

così abbiamo dapprima pensato che, per analogia, dalla N-v-diidro-C-diaminotetrazina risultasse il C-diaminotriazolo

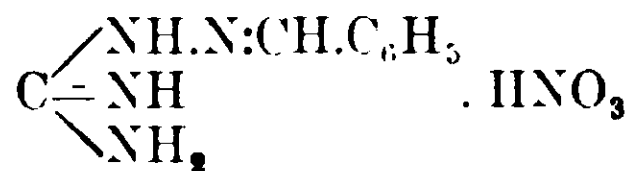
$$H_2N.C\begin{matrix}\diagup NH-NH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - - N \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.NH_2 \xrightarrow{H_2}$$

$$H_2N.C\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N-N \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.NH_2 + NH_3$$

[1] Annalen. **297**, 258 (1897).

Invece la reazione è ben diversa e consiste in una rottura, finora mai osservata, del nucleo tetrazinico con formazione di aminoguanidina e di formamidina

$$H_2N.C\begin{matrix}\diagup NH-NH \diagdown \\ \diagdown N=N \diagup\end{matrix}C.NH_2 \xrightarrow{2\ H_2} H_2N.C\begin{matrix}\diagup NH.NH_2 \\ \diagdown NH\end{matrix} + \begin{matrix}H \diagdown \\ HN \diagup\end{matrix}C.NH_2$$

la quale, non essendo stabile allo stato libero, tosto reagisce coll'acqua e dà acido formico ed ammoniaca

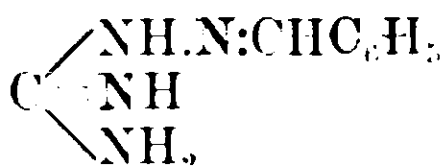
$$HC\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH\end{matrix} \xrightarrow{2H_2O} H.C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} + 2NH_3$$

Ed in realtà, facendo agire l'idrogeno solforato sulla diaminotetrazina simmetrica fino a decolorazione, nelle condizioni sopra indicate, eliminando colla filtrazione il po' di zolfo separatosi, acidificando con acido cloridrico diluito onde decomporre il polisolfuro d'ammonio, riscaldando brevemente a bagno maria in modo a raggrumare lo zolfo precipitatosi e filtrando di nuovo, si ottiene una soluzione incolora che addizionata di qualche goccia di acido nitrico e agitata con benzaldeide separa tosto il *nitrato di benzalaminoguanidina*:

$$C\begin{matrix}\diagup NH.N:CH.C_6H_5 \\ = NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} . HNO_3$$

il quale, cristallizzato più volte dall'alcool (ove è molto solubile a caldo e discretamente a freddo) si presenta in prismetti splendenti, fusibili a 178° con decomposizione.

Gr. 0,1032 di sostanza fornirono cc. 28 di azoto (Ho=728 t= 10°,5), ossia gr. 0,032 184.

Cioè su cento parti: calcolato per $C_8H_{10}N_4HNO_3$: azoto 31.11; trovato: azoto 31,18.

Sciogliendo questo composto in poca acqua calda e alcalinizzando con idrato potassico cristallizza, per raffreddamento, la benzalaminoguanidina

$$C\begin{matrix}\diagup NH.N:CHC_6H_5 \\ = NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

in laminette bianche splendenti, fusibili senz'altro a 182°, ed il cui punto di fusione non varia neppure dopo cristallizzazione da alcool più benzolo.

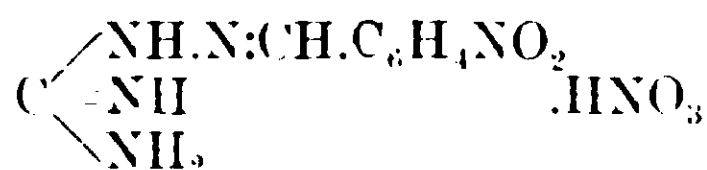
Gr. 0,1019 di sostanza fornirono cc. 30,2 di azoto (H_0=746 t=14°), ossia gr. 0,035001.

Cioè su cento parti: calcolato per $C_8H_{10}N_4$: azoto 34.55; trovato: azoto 34.34.

Ora, tanto il nitrato di benzalaminoguanidina, quanto la benzalaminoguanidina sono già stati descritti da Thiele [1], però, rispettivamente coi punti di fusione 158° e 178°. Sembrandoci molto considerevole la discordanza coi nostri dati, abbiamo creduto opportuno di rifare le esperienze di detto chimico. perciò, seguendo le sue indicazioni, abbiamo sciolto a freddo in poca acqua il cloridrato di aminoguanidina (di Kahlbaum) e, dopo di averlo addizionato di acido nitrico, lo abbiamo agitato con benzaldeide. Il nitrato di benzalaminoguanidina, che tosto si separa, cristallizza dall'acqua in lamine splendenti, fusibili a 163° con decomposizione, cioè a temperatura alquanto superiore a quella data Thiele, che però dice di aver ottenuto il nitrato in massa granulosa. Sciolto in acqua a caldo, ed addizionato di idrato potassico, fornì, per raffreddamento, la benzalaminoguanidina mescolata, conforme a quanto osservò Thiele, con un po' di resina. Eliminando questa per cristallizzazione da alcool più benzolo, ottenemmo anche noi la base in laminette bianche fusibili a 178°.

Per contro cristallizzando due volte dall'alcool lo stesso nitrato greggio lo avemmo in prismetti splendenti fusibili a 178° con decomposizione, e sciolto in acqua ed addizionato di idrato potassico, fornì la benzalaminoguanidina fusibile, senz'altro, a 182° e conservante lo stesso punto di fusione anche dopo cristallizzazione da alcool più benzolo; vale a dire ottenemmo tanto il sale che la base cogli identici punti di fusione dei prodotti risultanti per azione dell'idrogeno solforato sulla diaminotetrazina simmetrica.

Ad ogni modo, per confermare ulteriormente la formazione dell'aminoguanidina, abbiamo aggiunto, alla soluzione ottenuta riducendo nel modo sopra indicato la diaminotetrazina simmetrica, un po' di acido nitrico e quindi soluzione alcoolica di o-nitrobenzaldeide. Si separò così subito il nitrato di o-nitrobenzilidenaminoguanidina

$$C\begin{cases} NH.N:CH.C_6H_4NO_2 \\ NH \\ NH_2 \end{cases} .HNO_3$$

(1) Annalen 270, 36 e 38 (1892).

che cristallizzato dall'acqua si presentò in prismetti giallognoli fusibili a 251°, conforme ai dati di Thiele e Bihan [1].

Dimostrata così la presenza dell'aminoguanidina, e riscontrata inoltre, colle solite reazioni, l'ammoniaca, non si poteva far a meno di concludere che l'altro atomo di carbonio della diaminotetrazina simmetrica doveva ritrovarsi allo stato di acido formico, e l'azione della fenilidrazina, e meglio ancora quella della p-bromofenilidrazina, di cui ora diremo, ce ne fornirono la prova.

Azione della fenilidrazina sulla diaminotetrazina simmetrica. — Sospendendo la diaminotetrazina in poco alcool, aggiungendo acido acetico al 50 %, ed addizionando al liquido, rosso-sangue, mantenuto freddo, fenilidrazina, si ha subito viva effervescenza dovuta a sviluppo di azoto e decolorazione (ingiallimento) della soluzione, la quale però, cessato lo svolgimento del gas, riacquista a poco a poco un colore giallorosso.

Dopo 24 ore si diluisce con acqua ed il precipitato rosso ottenuto si scioglie in etere e si tratta con soluzione eterea di acido cloridrico.

Si ha così un cloridrato di colore ametista scuro, che raccolto e lavato colla stessa soluzione, si scioglie in alcool.

Alcalinizzando il liquido con ammoniaca, ed aggiungendo quindi acqua, precipitano laminette rosse, le quali, cristallizzate dall'alcool acquoso forniscono minutissimi prismetti di color rosso mattone a riflessi metallici. Seccati all'aria si rammolliscono verso 100° e si fondono verso 108°-110° svolgendo vapor d'acqua; seccati nel vuoto su acido solforico si fondono invece a 120° senza decomposizione.

I. Gr. 0,1425 di sostanza perdettero nel vuoto secco gr. 0,0345 di acqua.

II. Gr. 0,2571 di sostanza anidra fornirono gr. 0,6534 di anidride carbonica e gr. 0,1310 di acqua.

III. Gr. 0,0884 di sostanza anidra fornirono cc. 19 di azoto (Ho = 745 t = 15°) ossia gr. 0,021938.

Cioè su cento parti:

	Trovato			Calcolato per	
	I	II	III	$C_{13}H_{12}N_4 . H_2O$	$C_{13}H_{12}N_4$
Acqua	7.79	—	—	7,43	—
Carbonio	—	69,31	—	—	69,64
Idrogeno	—	5,70	—	—	5,35
Azoto	—	—	24,77	—	25,00

[1] Annalen, **302**, **302** (1898).

I numeri ricavati dalle analisi corrispondono al *monoidrato dell'idruro di difenilformazile* $HC\left\langle\begin{matrix} N = NC_6H_5 \\ N . NHC_6H_5 \end{matrix}\right.$. H_2O (fenilidrazone della fenilazoformaldeide). Anche il punto di fusione della sostanza anidra e le sue proprietà, come: la solubilità a freddo in alcool, etere, cloroformio, acetone, benzolo; la poca solubilità in ligroina; la solibilità in acido solforico concentrato con colorazione azzurra, che passa al rosso diluendo con acqua; la piccolissima solubilità in acqua che colora in giallo; il comportamento della soluzione alcoolica giallorossa verso gli idrati alcalini, per azione dei quali diventa rosso scura, per ridare, se diluita con acqua, la sostanza inalterata, ecc.; coincidono perfettamente con quelle assegnate all'idruro di difenilformazile da Pechmann (1), da Walter (2) e da Bamberger e Wheelwright (3).

Per contro, nessuno degli autori che hanno ottenuto questo composto accenna nè alla molecola di acqua di cristallizzazione, né al fatto che può dare un cloridrato; tuttavia Pechmann (loc. cit.), che lo ha preparato da acido malonico e acetato di fenildiazonio, dice che per l'analisi seccò la sostanza ad 80°, ed accenna nella parte teorica del suo lavoro, come proprietà generale dei composti formazilici, non carbossilati, ad un debole carattere basico.

Quindi non ci sarebbe discordanza sostanziale colle proprietà dell'azoidrazone, da noi osservate per la prima volta, però trattandosi di una questione di molta importanza per il nostro studio, abbiamo voluto preparare, per confronto, l'idruro di difenilformazile col metodo di Pechmann (loc. cit.), cioè facendo agire l'acetato di fenildiazonio sull'acido malonico. Ma, invece di ricorrere al lunghissimo metodo di purificazione proposto da detto chimico (soluzione in alcool metilico, precipitazione frazionata con acqua, cristallizzazione prima dal benzolo e poi dall'alcool metilico diluito, trasformazione in acetilderivato, saponificazione di questo e finalmente ripetute cristallizzazione dall'alcool metilico) ci è parso più conveniente passare pel cloridrato da noi descritto più sopra. Vale a dire, il prodotto greggio della reazione, sciolto in etere, l'abbiamo trattato con solu-

(1) Berichte, **25**, 3186 (1892).
(2) Journ. f. Prakt. Chemie, **53**, 475 (1896).
(3) Berichte, **35**, 3204 (1902) e Journ. f. Prakt. Chemie, **65**, 131 (1902).

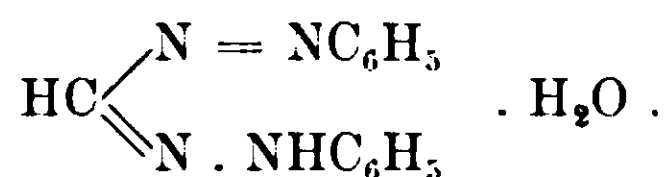
zione eterea di acido cloridrico, ed il cloridrato così ottenuto, sciolto in alcool e alcalinizzato con ammoniaca ci fornì senz'altro, per diluizione con acqua, l'idruro di difenilformazile puro, il quale cristallizzato dall'alcool acquoso, dimostrò contenere una molecola di acqua di cristallizzione, precisamente come l'idruro di difenilformazile ottenuto dalla diaminotetrazina simmetrica.

Gr. 0,3477 di sostanza perdettero nel vuoto secco gr. 0,0265 di acqua.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_{12}N_4 . H_2O$: acqua 7,43; Trovato: acqua 7,62.

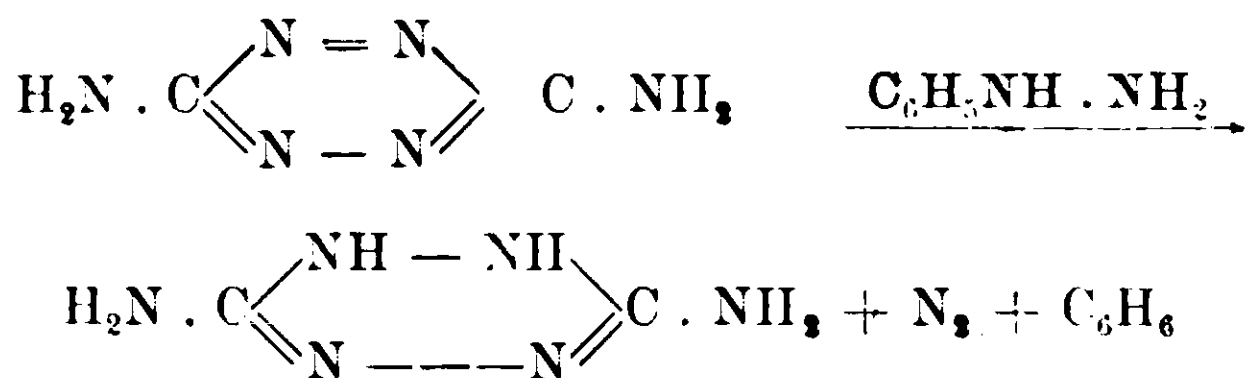
Alla proprietà già note dell'idruro di difenilformazile si deve quindi aggiungere che esso cristallizza con una molecola di acqua

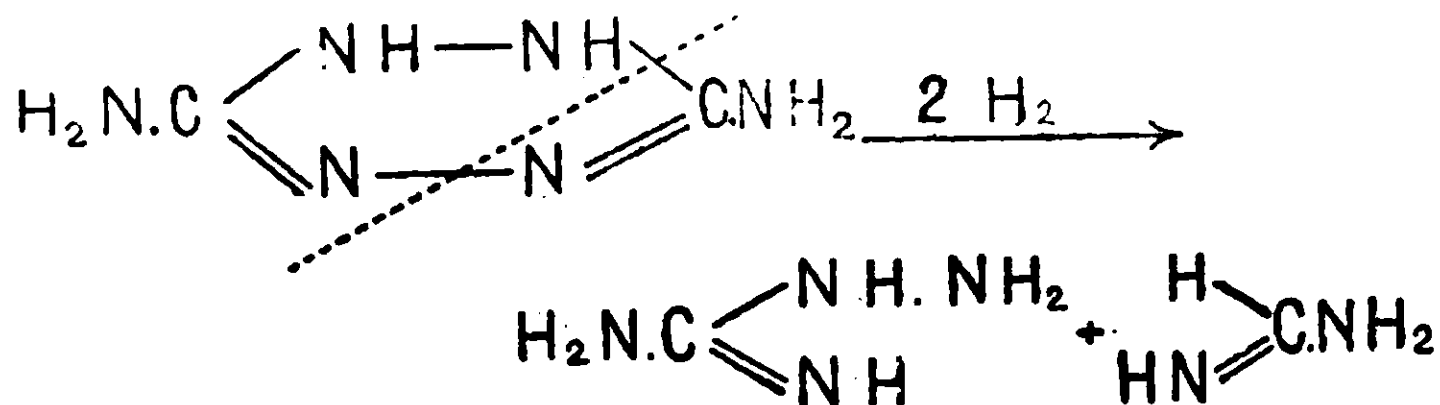
$$HC\begin{cases} N = NC_6H_5 \\ N . NHC_6H_5 \end{cases} . H_2O .$$

che perde nel vuoto alla temperatura ordinaria; e che forma un cloridrato $C_{13}H_{12}N_4 . HCl$. Quest'ultimo si può anche ottenere aggiungendo semplicemente acido cloridrico fumante alla soluzione alcoolica dell'idruro, ed è in piccoli cristalli color ametista scuro a riflessi metallici, fusibili a 164° con decomposizione, discretamente solubili nell'alcool a freddo e più caldo, e facilmente idrolizzabile a freddo dall'acqua, ove è insolubile.

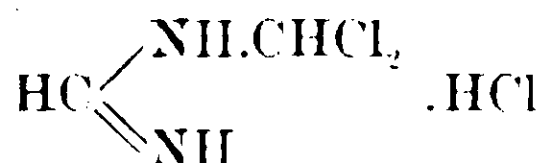
Stabilito adunque che per azione della fenilidrazina sulla diaminotetrazina simmetrica si forma idruro di difenilformazile, rimaneva a chiarire la reazione per la quale esso prende origine.

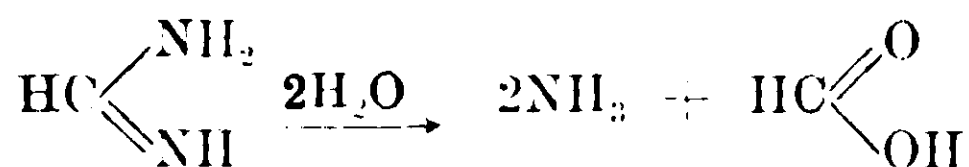
Intanto, è indubbio che dapprima la fenilidrazina agisce come riducente formando la N-v-diidro-C-diaminotetrazina e scindendosi in azoto e benzolo

$$H_2N . C\begin{cases} N = N \\ N - N \end{cases}C . NH_2 \quad \xrightarrow{C_6H_5NH . NH_2}$$

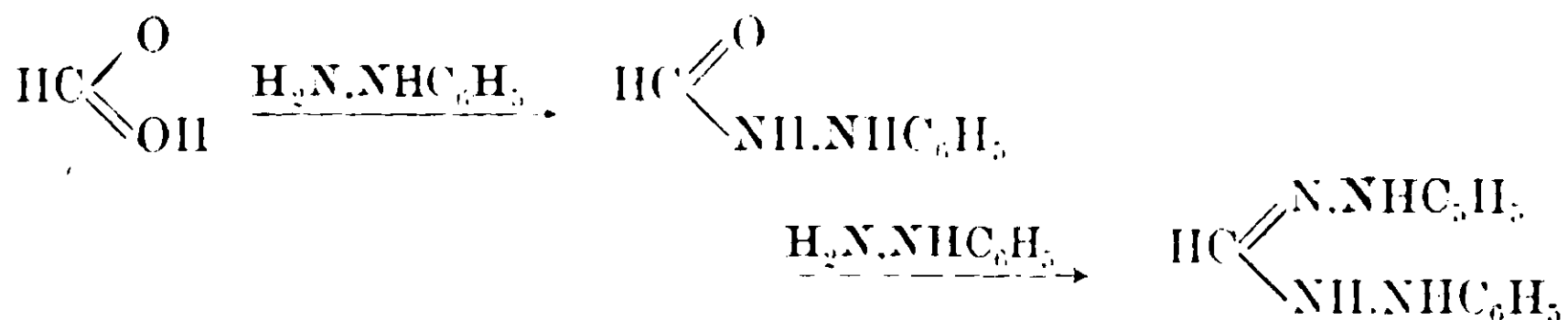
$$H_2N . C\begin{cases} NH - NH \\ N ——— N \end{cases}C . NH_2 + N_2 + C_6H_6$$

Poi si deve ammettere che, per una ulteriore riduzione, la quale provoca la rottura del nucleo tetrazinico, la diidrodiaminotetrazina dia, come nel caso dell'idrogeno solforato, amiroguanidina e formamidina

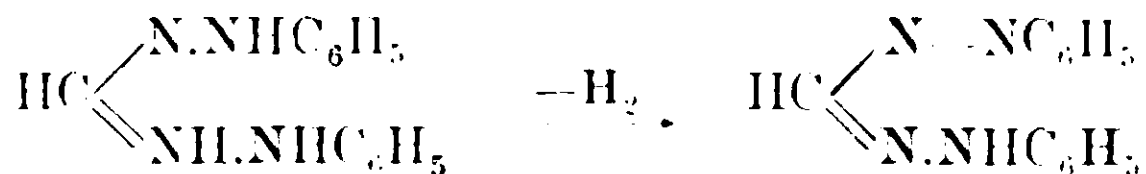
$$H_2N.C\begin{matrix}\diagup NH-NH\diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N-N \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.NH_2 \xrightarrow{2\ H_2} H_2N.C\begin{matrix}\diagup NH.NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix} + \begin{matrix}H\diagdown \\ HN\diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.NH_2$$

Ora, per quanto il passaggio dalla formamidina all'Idruro di difenilformazile, finora non osservato, sia teoricamente possibile, perchè analogo alla formazlone di questo da fenilidrazina e cloridrato di diclorometilformamidina

$$HC\begin{matrix}\diagup NH.CHCl_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix}.HCl$$

descritta da Dains ([1]), noi riteniamo invece che, non appena prende origine, la formamidina venga decomposta dall'acqua ed idrolizzata in ammoniaca ed in acido formico

$$HC\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix} \xrightarrow{2H_2O} 2NH_3 + HC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

il quale reagendo poi con due molecole di fenilidrazina forma prima la formilfenilidrazina e poi il fenilidrazone di questa

$$HC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} \xrightarrow{H_2N.NHC_6H_5} HC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown NH.NHC_6H_5\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{H_2N.NHC_6H_5} HC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N.NHC_6H_5 \\ \diagdown NH.NHC_6H_5\end{matrix}$$

che, come tutte le idrazonidrazidi è tosto ossidata da altra fenilldrozina in idruro di difenilformazile

$$HC\begin{matrix}\diagup N.NHC_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH.NHC_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{-H_2} HC\begin{matrix}\diagup N=NC_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NHC_6H_5\end{matrix}$$

Ed in realtà, la soluzione acetica rosso sangue della diaminotetrazina prima si decolora (formazione della diidrodiaminotetrazina), poi ritorna giallorossa (formazione del composto formazilico).

Anche qui si potrebbe osservare che l'idruro di difenilformazile non è stato finora direttamente ottenuto dall'acido formico; ma esso risulta, secondo Pechmann ([2]) trattando il formiato, e secondo Wal-

([1]) Berichte, **35**, 2496 (1902).
([2]) Berichte, **25**, 3186 (1892).

ter [1] trattando l'ortoformiato di etile colla fenilidrazina, e, per conseguenza non è da escludersi che l'acido formico possa, nell'istante in cui prende origine, reagire nel senso indicato. Molti casi analoghi esistono nella letteratura chimica, e, per citarne uno: il fenilbenzimidazolo, che non si forma scaldando la soluzione alcoolica dell' acido benzoico coll'o-fenilendiamina, risulta invece scaldando con questa il dibenzoilmetano in presenza di acido cloridrico, cioè con un composto capace di dare, per scissione, acido benzoico.

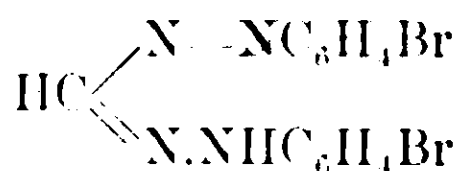
Del resto, la formazione dell'acido formico, nel nostro caso, è dimostrata dall'esperienza che segue.

Azione della p-bromofenilidrazina sulla diaminotetrazina simmetrica.

Sospendendo in alcool la diaminotetrazina, aggiungendo acido acetico al 50 % e trattando la soluzione rosso sangue con p-bromofenilidrazina si osserva subito svolgimento di azoto e decolorazione (ingiallimento) del liquido, il quale, cessato lo sviluppo gassoso, ridiventa a poco a poco rosso bruno.

Diluendo, dopo un certo tempo, con acqua, precipitano la formil-p-bromofenilidrazina e l'idruro di di-p-dibromofenilformazile. Estraendo la miscela con acqua bollente si può facilmente isolare, perchè discretamente solubile in questa a caldo, la *formil-p-bromofenilidrazina* $Br\,C_6H_4 . NH . NH . CHO$ la quale, purificata per cristallizzazione dello stesso solvente, si presenta in laminette bianche, splendenti, fusibili a 198°, conforme ai dati di Ruhemann [2] che l'aveva ottenuta per azione del cloroformio e della potassa alcoolica sulla p-bromofenilidrazina.

Il residuo rossobruno, insolubile nell'acqua, si scioglie in etere, si tratta con soluzione eterea di acido cloridico e si ha così il *cloridrato dell'idruro di di-p-dibromofenilformazile* $C_{13}H_{10}N_4Br_2 . HCl$ come polvere cristallina, color caffè scuro, fusibile a 166° con decomposizione, poco solubile nell'alcool, insolubile nell'acqua che facilmente lo idrolizza. Sciolto in alcool e alcalinizzato con ammoniaca, fornisce, per diluizione con acqua, l'*idruro di di-p-dibromofenilformazile*

$$HC\begin{cases} N{-}NC_6H_4Br \\ N.NHC_6H_4Br \end{cases}$$

[1] Journal f. Prokt. Chemie, **57**, 475 (1896).
[2] Journ. of. the Chem. Soc., **57**, 56 (1890).

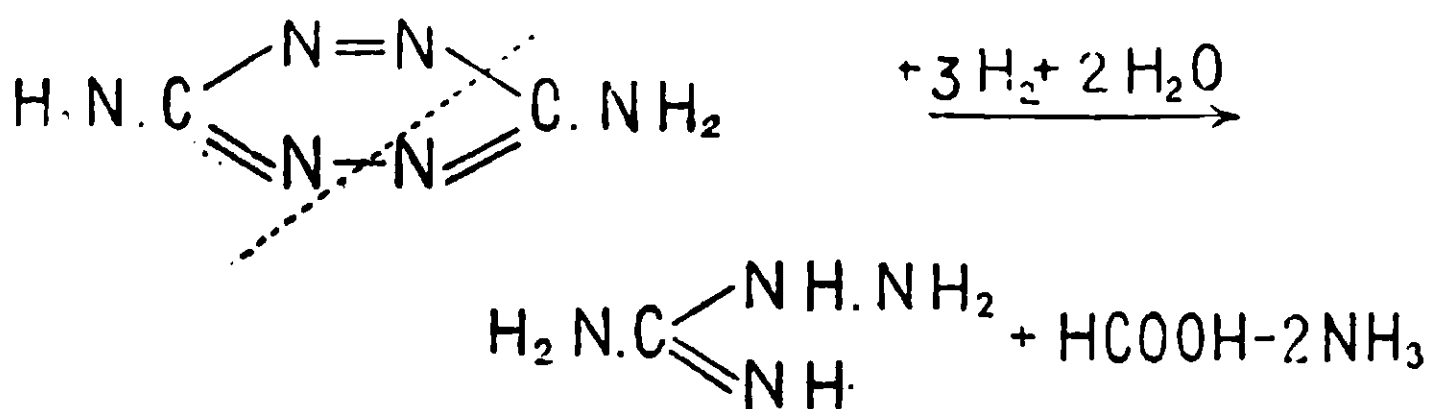
il quale, cristallizzato di una miscela di acqua ed alcool, si presenta in prismetti rosso bruni, fusibili a 114° 115°, conforme ai dati di Bush e Wolbring [1], che l'avevano preparato per azione dell'acetato di p-bromofenildiazonio sull'acido malonico, senza però accennare la sua proprietà di formare il cloridrato poc'anzi descritto.

Gr. 0,0715 di sostanza fornirono cc. 9,2 di azoto (Ho = 733,19 t = 10°), ossia gr. 0,010754.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_{10}N_4Br_2$: azoto 14,66; trovato: azoto 15,04.

Ora, la formazione della formil-p-bromofenilidrazina dimostra evidentemente la presenza dell'acido formico fra i prodotti della riduzione della diaminotetrazina simmetrica, vale a dire fornisce la prova che questa si scinde, in definitiva, in aminoguanidina, acido formico ed ammoniaca.

$$H_2N.C\left\langle\begin{matrix}N=N\\N-N\end{matrix}\right\rangle C.NH_2 \xrightarrow{+3H_2+2H_2O} H_2N.C\left\langle\begin{matrix}NH.NH_2\\NH\end{matrix}\right. + HCOOH + 2NH_3$$

E' prevedibile che, oltre alla fenil- ed alla p-bromofenilidrazina, anche altre idrazine sostituite possano, agendo sulla diaminotetrazina simmetrica, dare origine ai corrispondenti composti formazilici, dei quali, per conseguenza, resta stabilito un nuovo metodo di formazione, non privo di importanza teorica.

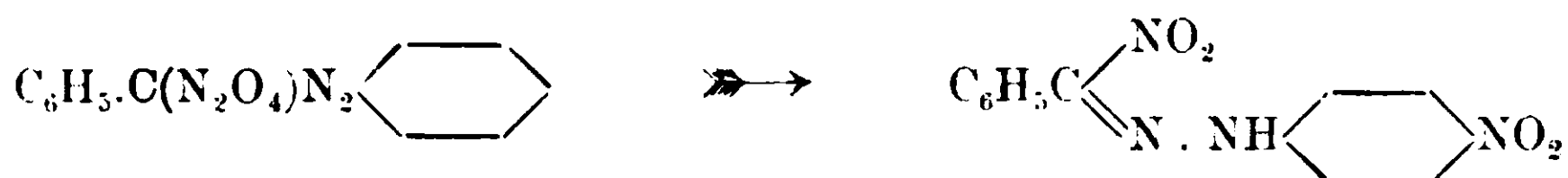
(1) Journ. f. Parkt. Chemie, **71**, **374** (1905).

Sassari — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

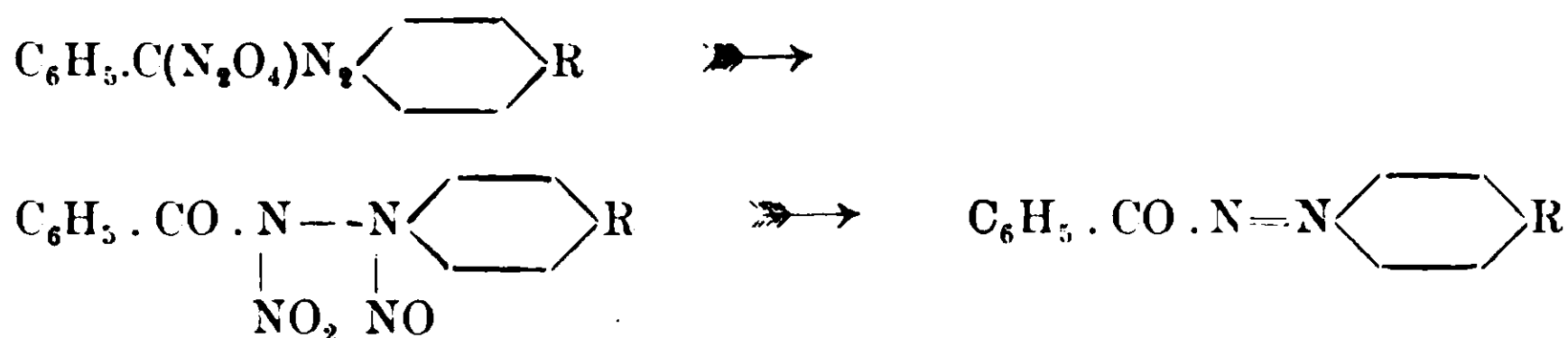
Sui sali di diazoni polisostituiti del fenildinitrometano

Nota di G. PONZIO e C. MACCIOTTA.

Ci siamo già occupati, in due note precedenti [1], del comportamento del sale di fenildiazonio del fenildinitrometano verso l'etere umido ed abbiamo dimostrato che ha luogo la migrazione di un nitrogruppo dall'atomo di carbonio alifatico alla posizione para del nucleo benzolico con formazione del p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide

$$C_6H_5.C(N_2O_4)N_2C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.C\begin{cases}NO_2\\N.NH.C_6H_4.NO_2\end{cases}$$

Successivamente [2] abbiamo studiato il comportamento, verso lo stesso solvente, dei sali di diazoni parasostituiti ottenendo in tal modo benzoilazoarili, la cui formazione è preceduta da una isomerizzazione nella benzoilaril-nitro-nitroso-idrazina corrispondente, che poi perde spontaneamente, sotto forma di composti nitrosi, due atomi di azoto e tre di ossigeno

$$C_6H_5.C(N_2O_4)N_2C_6H_4R \longrightarrow$$

$$C_6H_5.CO.\underset{NO_2}{N}-\underset{NO}{N}C_6H_4R \longrightarrow C_6H_5.CO.N=NC_6H_4R$$

In questa Nota riferiamo i risultati delle nostre esperienze sul comportamento dei sali di diazoni polisostituiti, le quali ci hanno permesso di stabilire che la formazione dei benzoilazoarili ha sempre luogo, qualunque sia la posizione, la qualità ed il numero dei gruppi sostituenti, *purchè uno di essi sia in para rispetto al gruppo* N_2; o, in altre parole, che, onde i sali di arildiazoni del fenildinitrometrano si trasformino, in presenza di etere umido, in benzoilazoarili è sufficiente che sia occupata la posizione para, ed è indifferente che le altre siano libere o no.

Ecco infatti qui riuniti tutti i sali di diazonio che abbiamo ora, e precedentemente (loc. cit.), esaminato e pei quali la regola di cui sopra fu sperimentalmente verificata:

[1] Gazz. Chim. **38**, I, 509 (1908) e **39**. II, 535 (1909).
[2] id **39**, I, 661 (1909)

$$C_6H_5 . C(N_2O_4)N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

$$C_6H_5 . C(N_2O_4)N_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

$$C_6H_5 . C(N_2O_4)N_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br$$

$$C_6H_5 . C(N_2O_4)N_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot N_2(N_2O_4)C . C_6H_5$$

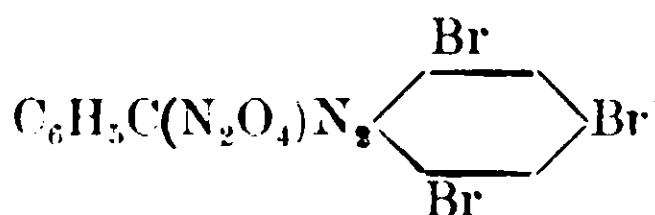
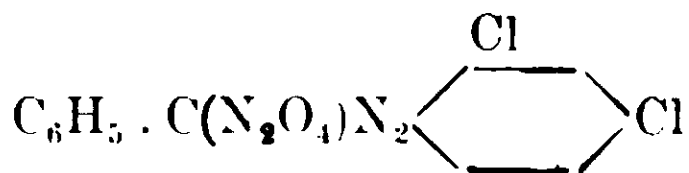
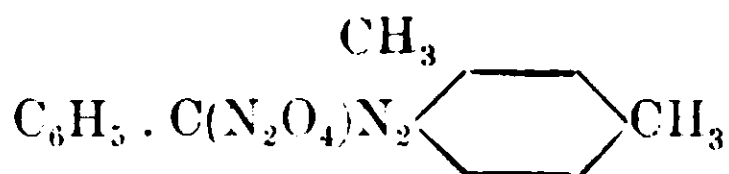
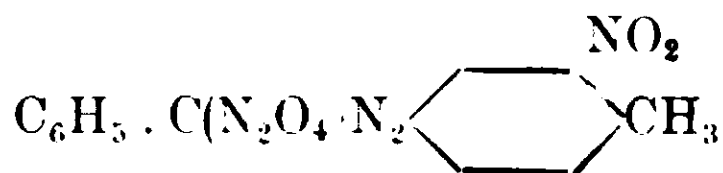
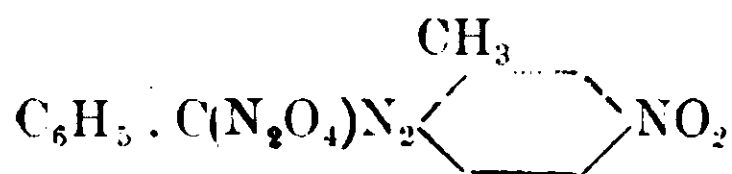
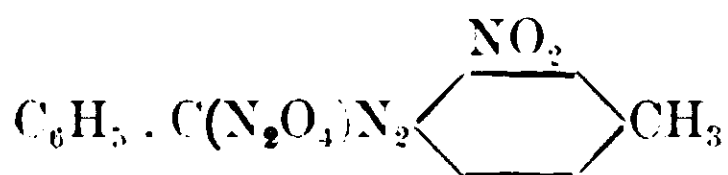
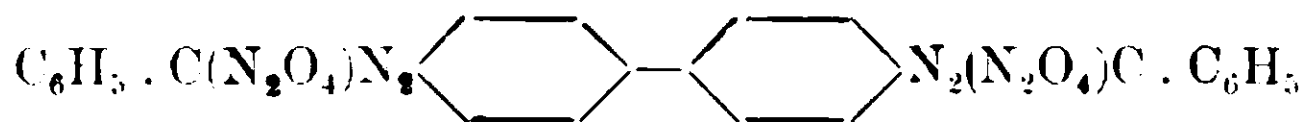
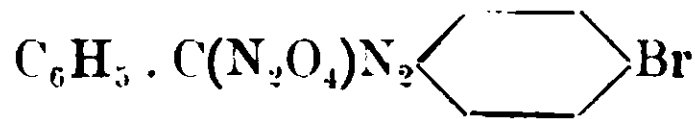
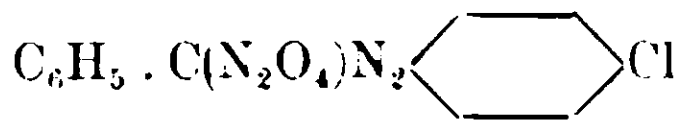
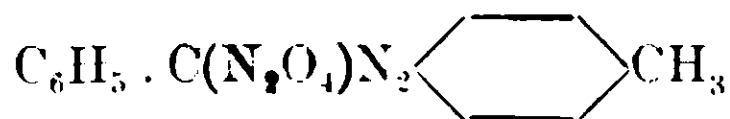
$$C_6H_5 . C(N_2O_4)N_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$$

$$C_6H_5 . C(N_2O_4)N_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$$

$$C_6H_5 . C(N_2O_4)N_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$$

$$C_6H_5 . C(N_2O_4)N_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_3$$

$$C_6H_5 . C(N_2O_4)N_2 \cdot C_6H_3(Cl) \cdot Cl$$

$$C_6H_5C(N_2O_4)N_2 \cdot C_6H_2(Br)(Br) \cdot Br$$

ed ecco i benzoilazoarili ottenuti:

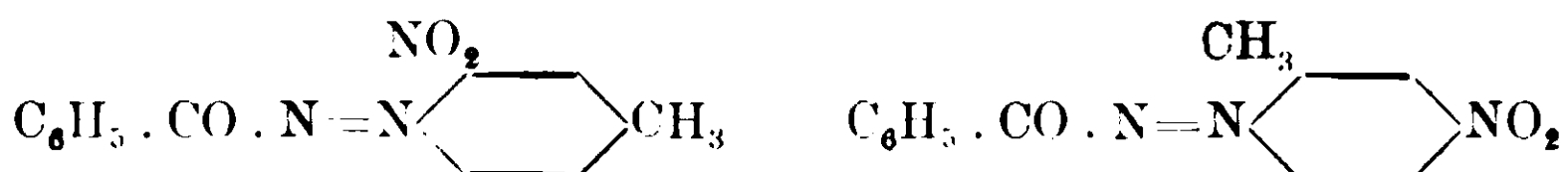
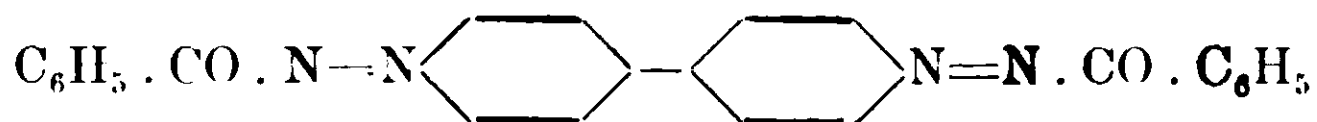
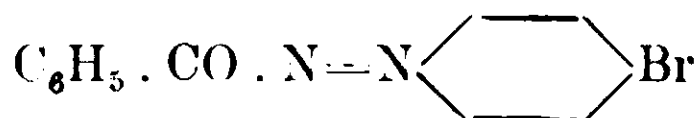
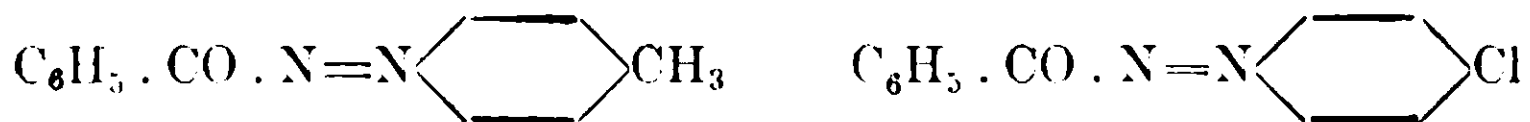
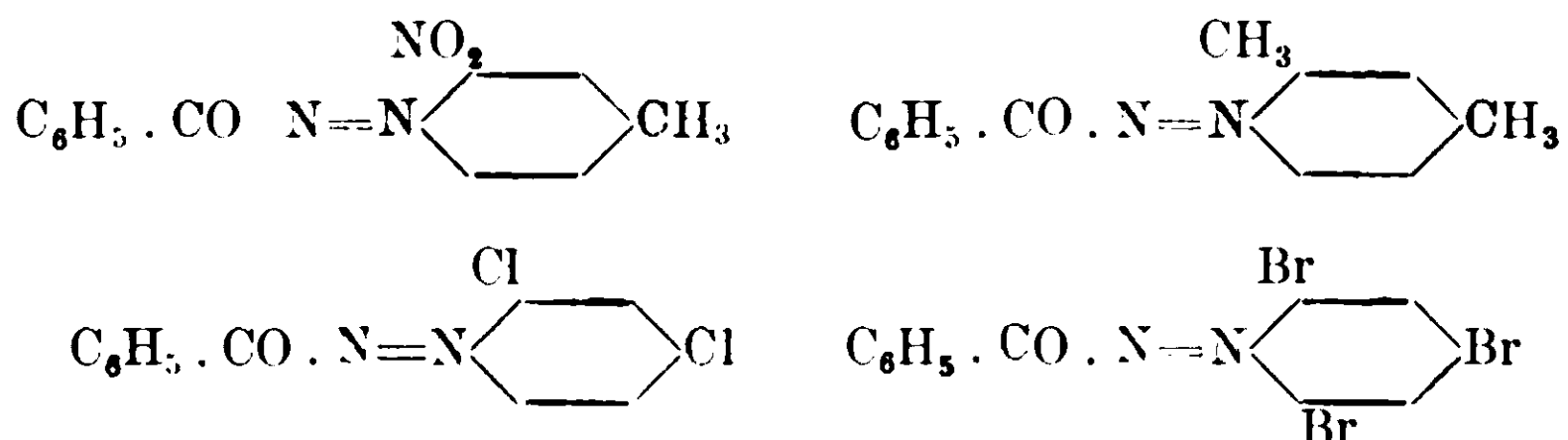
$$C_6H_5 . CO . N=N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \qquad C_6H_5 . CO . N=N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

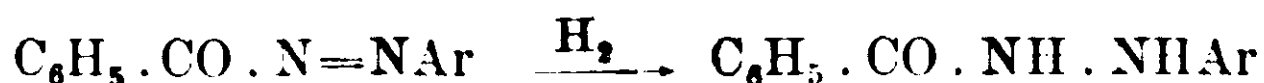
$$C_6H_5 . CO . N=N \cdot C_6H_4 \cdot Br$$

$$C_6H_5 . CO . N=N \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot N=N . CO . C_6H_5$$

$$C_6H_5 . CO . N=N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3 \qquad C_6H_5 . CO . N=N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$$

$$C_6H_5 . CO\ N{=}N\langle C_6H_3(NO_2)\rangle CH_3 \qquad C_6H_5 . CO . N{=}N\langle C_6H_3(CH_3)\rangle CH_3$$

$$C_6H_5 . CO . N{=}N\langle C_6H_3(Cl)\rangle Cl \qquad C_6H_5 . CO . N{=}N\langle C_6H_2(Br)(Br)\rangle Br$$

Come abbiamo già esposto in un'altra Nota [1], tutti i benzoilazoarili sono riducibili, colla massima facilità per mezzo della fenilidrazina, nelle benzoilarilidrazine corrispondenti

$$C_6H_5 . CO . N{=}NAr \xrightarrow{H_2} C_6H_5 . CO . NH . NHAr$$

perciò la reazione su accennata permette anche, partendo dal fenildinitrometano, di preparare comodamente e con ottimo rendimento questi ultimi composti, che finora non erano stati ottenuti per la difficoltà di benzoilare le relative idrazine, troppo instabili.

Sale di o-nitro-p-metilfenidiazonio del fenildinitrometano

$C_6H_5 . C(N_2O_4)N_2C_6H_3<^{NO_2}_{CH_3}$. Si forma sciogliendo la m-nitro-p-toluidina $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ NO_2 & (3) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$ in acido solforico concentrato, versando la soluzione in ghiaccio, diazotando con nitrito sodico e trattando il diazo ottenuto, in presenza di acetato sodico, colla quantità equivalente di fenildinitrometanpotassio $C_6H_5 . CK(N_2O_4)$ in soluzione acquosa diluita. Si separa tosto come un precipitato giallo amorfo, fusibile a 67° con viva decomposizione.

É insolubile negli idrati alcalini, riscaldato con acqua si decompone svolgendo composti nitrosi, riscaldato con alcool lo ossida svolgendo acetaldeide. È poco solubile in alcool, discretamente solubile in etere.

Posto in contatto, ancora umido, con una piccola quantità di questo ultimo solvente (non è necessario che vi si sciolga, anzi, in questo, come nei casi seguenti, è meglio che il composto rimanga per la maggior parte indisciolto) si trasforma completamente e spontaneamente a freddo, con lento sviluppo di composti nitrosi, in *benzoilazo-o-nitro-p-metilfenile* $C_6H_5 . CO . N = N . C_6H_3<^{NO_2}_{CH_3}$ che, es-

[1] Gazz. Chim. **39**, I, 596 (**1909**).

sendo poco solubile in etere, si può facilmente separare allo stato puro. Cristallizzato dalla ligroina si presenta in aghi appiattiti di color giallo ranciato fusibili a 82° senza decomposizione.

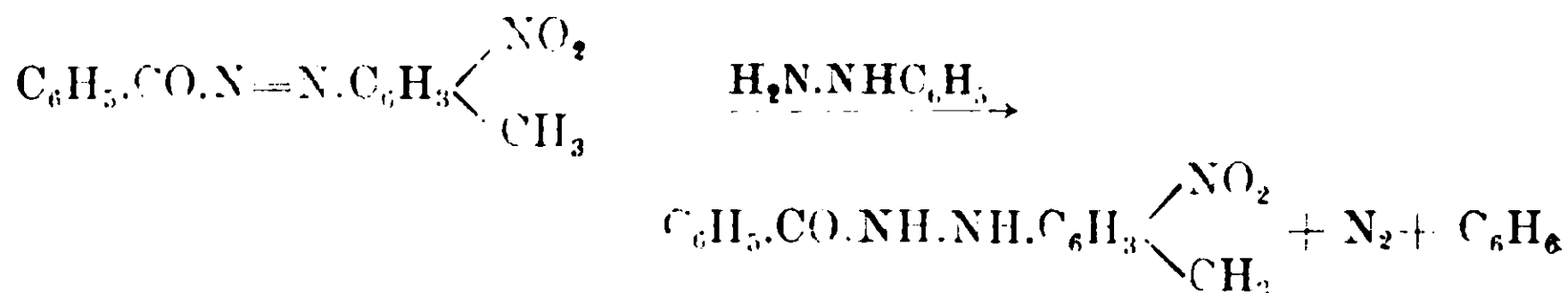
Gr. 0,1016 di sostanza fornirono cc 14,1 di azoto (Ho = 728 t = 11°), ossia gr. 0,016174.

Cioè su cento parti: calcolato per $C_{14}H_{11}N_3O_3$ azoto 15,61; trovato azoto 15.91.

E' discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool (dal quale non conviene però cristallizzarlo, per le ragioni che diremo ora) ed in ligroina; poco solubile nell' etere; solubile a freddo in benzolo, acetone e cloroformio.

E' trasformabile, con straordinaria facilità, nell'idrazocomposto corrispondente, cioè nella benzoil-o-nitro-p-metilfenilidrazina $C_6H_5CO.NH.NHC_6H_3\langle{}^{NO_2}_{CH_3}$. La riduzione avviene per semplice ebollizione con alcool (che è ossidato in acetaldeide), ma anche a freddo può esser ridotto da questo: basta infatti sospendere il benzoilazo-o-nitro-p-metilfenile in soluzione di idrato potassico ed aggiungere un pò di alcool. Si ha immediatamente sviluppo di acetaldeide e formazione dell'idrazoderivato, che si scioglie nel liquido alcalino con intensa colorazione azzurra, a differenza dell'azoderivato che vi è insolubile.

La *benzoil-o-nitro-p-metilfenilidrazina* $C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_3\langle{}^{NO_2}_{CH_3}$ si prepara però nel miglior modo sciogliendo il benzoilazo-o-nitro-p-metilfenile in etere e trattandolo con fenilidrazina. La riduzione

$$C_6H_5.CO.N{=}N.C_6H_3\langle{}^{NO_2}_{CH_3} \xrightarrow{H_2N.NHC_6H_5} C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_3\langle{}^{NO_2}_{CH_3} + N_2 + C_6H_6$$

è quasi istantanea e mentre il colore della soluzione passa dal bruno al giallo e si svolge azoto, si separano prismetti giallo chiari che, cristallizzati dall'alcool leggermente acquoso, forniscono lamine splendenti giallo brune fusibili a 164° senza decomposizione.

Gr. 0,0914 di sostanza fornirono cc. 12,6 di azoto (Ho = 738 t = 13°,5) ossia gr. 0,014503.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{13}N_3O_3$ azoto 15,48; trovato azoto 15,86.

E' discretamente solubile a freddo nell'alcool; molto nell'acetone; poco a caldo e pochissimo a freddo nel benzolo; discretamente a caldo e meno a freddo nel cloroformio; poco solubile nell'etere; quasi insolubile in ligroina; un pò solubile nell'acqua bollente.

Si scioglie nella soluzione acquosa degli idrati alcalini con intensa colorazione azzurra e riprecipita inalterata per l' aggiunta di un acido.

Sale di o metil-p-nitrofenildiazonio del fenildinitrometano.

$C_6H_5.C(N_2O_4)N_2C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}\right.$. Si prepara come il precedente, partendo dalla m-nitro-o-toluidina $C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3 & (1)\\NH_2 & (2)\\NO_2 & (5)\end{matrix}\right.$ ed è un precipitato amorfo giallo chiaro. Sospeso, ancora umido, in etere si trasforma in *benzoilazo-o-metil-p-nitrofenile* $C_6H_5.CO.N = N.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}\right.$ il quale, ottenuto per evaporazione del solvente, e cristallizzato dalla ligroina si presenta in prismi rosso bruni fusibili a 99° senza decomposizione.

Gr. 0,1007 di sostanza fornirono cc. 13,5 di azoto (Ho = 752,5 t = 12°,5), ossia gr. 0,016154.

Cioè su cento parti: calcolato per $C_{14}H_{11}N_3O_3$ azoto 15,61;
trovato azoto 15,94.

E' discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell' alcool (ma non si può cristallizzare da questo solvente perchè è ridotto) e nella ligroina; abbastanza solubile nell'etere e molto solubile a freddo in benzolo, acetone e cloroformio.

Sospeso in idrato potassico (ove é insolubile) e addizionato di alcool, si trasforma rapidamente, svolgendo acetaldeide, nell'idrazoderivato corrispondente, che si scioglie con intensa colorazione rossovinosa.

La benzoil-o-metil-p-nitrofenilidrazina

$C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}\right.$ si prepara più facilmente sciogliendo il benzoilazo-o-metil-p-nitrofenile in etere ed aggiungendo fenilidrazina. La riduzione è rapidissima e la benzoil-o-metil-p-nitrofenili–

drazina si separa non appena si forma, essendo poco solubile in etere. Cristallizzata da una miscela di acqua e di alcool a volumi eguali si presenta in aghi appiattiti, splendenti, giallo ranciati, i quali contengono una molecola di acqua di cristallizzazione che perdono a 100°.
Gr. 0,3472 di sostanza perdettero, a 100°, gr.0,0219 di acqua.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{14}N_3O_3.H_2O$; acqua 6.27:

Trovato; acqua 6.30.

Anidra si fonde a 151° 52° senza decomposizione.

Gr. 0,2910 di sostanza fornirono cc. 37.8 di azoto (Ho=752 t=10°), ossia gr. 0.044983.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{13}N_3O_3$ azoto, 15.48; Trovato; azoto 15.45.

E' poco solubile in etere; discretamente solubile a freddo nell'alcool e molto nell'acetone; discretamente solubile a caldo e poco a freddo nel benzolo e nella ligroina (però la soluzione della forma idrata in questi due solventi è torbita a causa dell'acqua di cristallizzazione).

Si scioglie negli idrati alcalini acquosi con colorazioue rosso-vinosa intensa e riprecipita inalterata per l'aggiunta di un acido.

Sale di m-nitro-p-metilfenildiazonio del fenildinitro-metano

$C_6H_5.C(N_2O_4)N_2C_6H_3\begin{cases}NO_2\\CH_3\end{cases}$ Si ottiene come i precedenti partendo dalla o-nitro-p-toluidina $C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\NO_2\ (2)\\NH_2\ (4)\end{cases}$ ed è pure un precipitato amorfo giallo. Sospeso ancora umido in etere si trasforma in *benzoilazo-m-nitro-p-metilfenile* $C_6H_5.CO.N=N.C_6H_3\begin{cases}NO_2\\CH_3\end{cases}$ il quale, ottenuto per evaporazione del solvente e cristallizzato dalla ligroina, si presenta in aghetti rosso bruni fusibili a 90° senza decomposizione.

Gr. 0.0983 di sostanza fornirono cc. 13 di azoto (Ho=730 t=10°), ossia gr. 0,015024.

Cioè su cento arti: Calcolato per $C_{14}H_{11}N_3O_3$ azoto 15,61:

Trovato azoto 15,28.

E' discretamente solubile a caldo e pochissimo a freddo in li-

groina ed in alcool; discretamente solubile nell'etere e solubile a freddo in benzolo, acetone e cloroformio.

A differenza dei suoi due isomeri su descritti, non è ridotto che molto lentamente dall'alcool, anche in presenza di idrato potassico.

Sciolto in etere ed addizionato di fenilidrazina è immediatamente trasformato in *benzoil-m-nitro-p-metilfenilidrazina* $C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_3\langle^{NO_2}_{CH_3}$, che, essendo meno solubile dell'azoderivato, si separa per la maggior parte. Cristallizzata dall'alcool acquoso si presenta in laminette leggermente giallognole fusibili a 141° senza decomposizione.

Gr. 0.1071 di sostanza fornirono cc. 14,4 di azoto (Ho=747,5 t=13°), ossia gr. 0,016825.

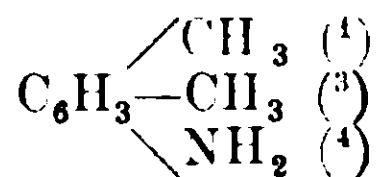
Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{13}N_3O_3$ azoto 15.48. Trovato azoto 15,71.

E' discretamente solubile a caldo nell'alcool; molto solubile a caldo e poco a freddo nel benzolo; solubile a freddo in acetone e cloroformio; insolubile in ligroina; un po' solubile nell'acqua bollente.

A differenza dei suoi due i someri avanti descritti. non è solubile negli idrati alcalini acquosi; è però solubile in potassa alcoolica con colorazione bruna.

Sale di o-p-dimetilfenildiazonio del fenildinitrometano $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_3(CH_3)_2$. Si prepara dalla 1, 3, 4-xilidina

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (^1)\\ CH_3 & (^3)\\ NH_2 & (^4)\end{cases}$$

e costituisce un precipitato amorfo giallo. Trattato con etere umido vi si scioglie a poco a poco e si trasforma in benzoilazo-o-p-dimetilfenile $C_6H_5.CO.N{=}N.C_6H_3(CH_3)_2$ il quale si può isolare dal residuo che si ottiene per evaporazione del solvente estraendolo con eteri di petrolio. Forma grossi prismi bruni fusibili a 53-54° senza decomposizione.

Gr. 0,2955 di sostanza fornirono cc. 30,4 di azoto (Ho = 746 t = 11°,7) ossia gr. 0,034651.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_{14}N_2O$: azoto 11,76; Trovato: azoto 11,72.

È molto solubile a freddo nei comuni solventi organici, un pò meno negli eteri di petrolio dai quali lo si può cristallizzare per eva-

porazione. È lentamente ridotto dall'alcool in presenza di idrati alcalini.

Sciolto in etere ed addizionato di fenilidrazina si trasforma subito in *benzoil-o-p-dimetilfenilidrazina* $C_6H_5.CO.NH.NH\ C_6H_3(CH_3)_2$. Questa, cristallizzata dall'alcool un po' acquoso si presenta in finissimi aghi leggermente paglierini fusibili a 160° senza decomposizione.

Gr. 0,3017 di sostanza fornirono cc. 30,8 di azoto (Ho =715 t =10°), ossia gr. 0,036235.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_{16}N_2O$: azoto 11,66; Trovato : azoto 12.01.

E' discretamente solubile a freddo nell'alcool; solubilissima in acetone e cloroformio: non molto solubile nell'etere; abbastanza solubile a caldo e poco a freddo in ligroina e più nel benzolo; insolubile nell'acqua.

Non si discioglie negli idrati alcalini acquosi; bensì nella potassa alcoolica con colorazione rosso-giallastra ma diluendo con acqua precipita.

Sale di 2, 4, 6 - tribromofenildiazonio del fenildinitrometano $C_6H_5 . C(N_2O_4)N_2 . C_6H_2Br_3$. È un precipitato fioccoso giallo ranciato e si prepara come i precedenti partendo dalla 2, 4, 6-tribromoanilina $C_6H_2(NH_2)Br_3$. Sospeso, ancora umido, in etere vi si scioglie a poco a poco: dalla soluzione, diventata bruna, si separa dopo qualche tempo il *benzoilazo-2, 4, 6-tribromofenile* $C_6H_5 . CO . N = N . C_6H_2Br_3$ il quale, cristallizzato dalla ligroina, si presenta in grossi prismi splendenti, color color caffè, fusibili a 123° senza decomposizione.

Gr. 0,2998 di sostanza fornirono gr. 0,3803 di bromuro di argento.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_7N_2OBr_3$: bromo 53,69.

Trovato: » 53,97.

È pochissimo solubile nell'etere; non molto solubile a caldo e poco a freddo in ligroina ed in alcool: molto a caldo e discretamente a freddo in benzolo; solubile a freddo in acetone ed in cloroformio.

È facilmente ridotto dall'alcool in presenza di idrati alcalini: sospeso infatti in idrato potassico (ove non si scioglie) ed addizionato di un po' di alcool si ha subito formazione di acetaldeide, mentre il liquido si colora in rosso bruno in seguito alla formazione dell'idrazocomposto corrispondente.

Questo si prepara molto più facilmente sospendendo in etere il benzoilazo-2, 4, 6-tribromofenile ed aggiungendo fenilidrazina. Con un rapido sviluppo di azoto i cristalli bruni si trasformano in fiocchi giallognoli della *benzoil-2, 4, 6-tribromofenilidrazina* $C_6H_5CO . NH . NH . C_6H_2Br_3$ la quale, cristallizzata dall'alcool leggermente acquoso, si presenta in aghi appiattiti color zolfo, fusibili a 172° senza decomposizione.

Gr. 0,4980 di sostanza fornirono cc. 27,6 di azoto (Ho = 745 t = 10°), ossia gr. 0,032536.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_9N_2OBr_3$: azoto 6,23.

Trovato: » 6,53.

È pochissimo solubile nell'etere e nell'alcool; abbastanza a caldo e poco a freddo in ligroina; solubile a freddo nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio.

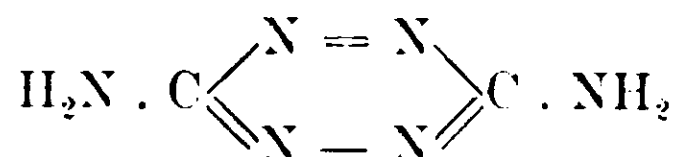
È insolubile negli idrati alcalini acquosi; solubile nella potassa alcoolica con colorazione rosso bruna, diluendo però con acqua precipita inalterata.

Sassari — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università

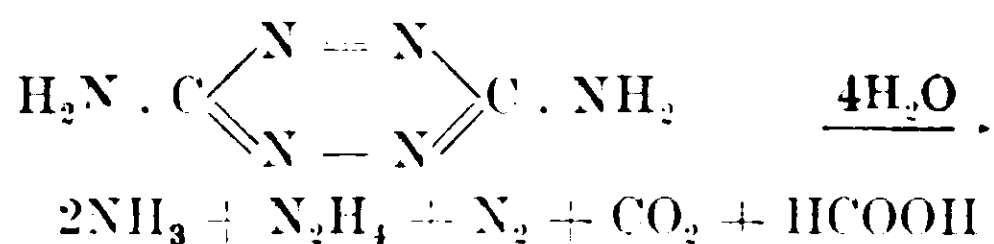
Sulla diaminotetrazina simmetrica.

Nota III di G. PONZIO e C. GASTALDI.

Nella Nota I su questo argomento [1] abbiamo detto che la diaminotetrazina simmetrica

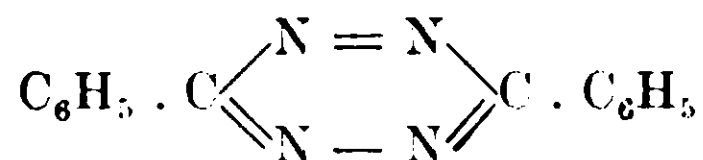
$$H_2N . C\begin{matrix} \diagup N = N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C . NH_2$$

riscaldata con acido solforico diluito subisce una scissione, per la quale i due amidogruppi si staccano sotto forma di ammoniaca NH_3, il gruppo $= N - N =$ sotto forma di idrazina $H_2N - NH_2$ ed il gruppo $- N = N -$ sotto forma di azoto libero $N \equiv N$; vale a dire che ha luogo una idrolisi rappresentabile col seguente schema

$$H_2N . C\begin{matrix} \diagup N = N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C . NH_2 \quad \xrightarrow{4H_2O}$$

$$2NH_3 + N_2H_4 + N_2 + CO_2 + HCOOH$$

[1] Gazz. Chimica, **43**, II, 129 (1913).

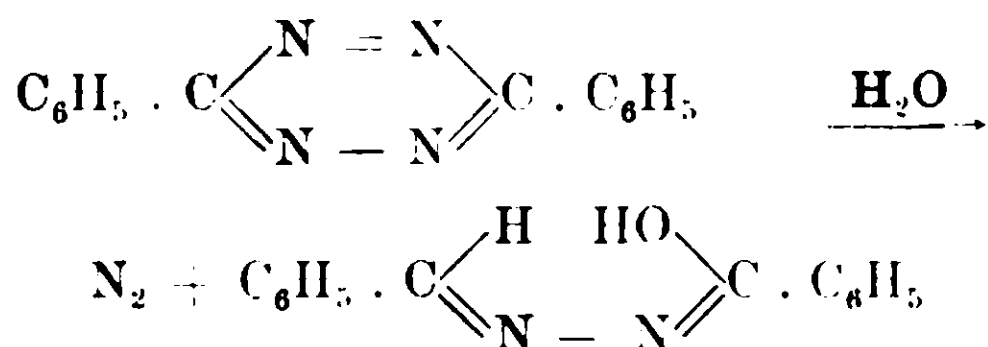
Abbiamo anche soggiunto che ci riservavamo di studiare ulteriormente I varii tempi della reazione, ed ora riferiamo i risultati delle nostre esperienze al riguardo, le quali confermano ancora una volta, assieme alla riduzione già studiata nella Nota II ([1]), quanto il comportamento della diaminotetrazina simmetrica sia diverso da quello delle altre sostanze del medesimo gruppo.

Infatti, per analogia colla difeniltetrazina simmetrica

$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup N = N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C . C_6H_5$$

la quale, secondo Pinner ([2]), subendo l'idrolisi, svolge azoto e dà benzoilbenzilidenidrazide (benzaldeidbenzoilidrazone)

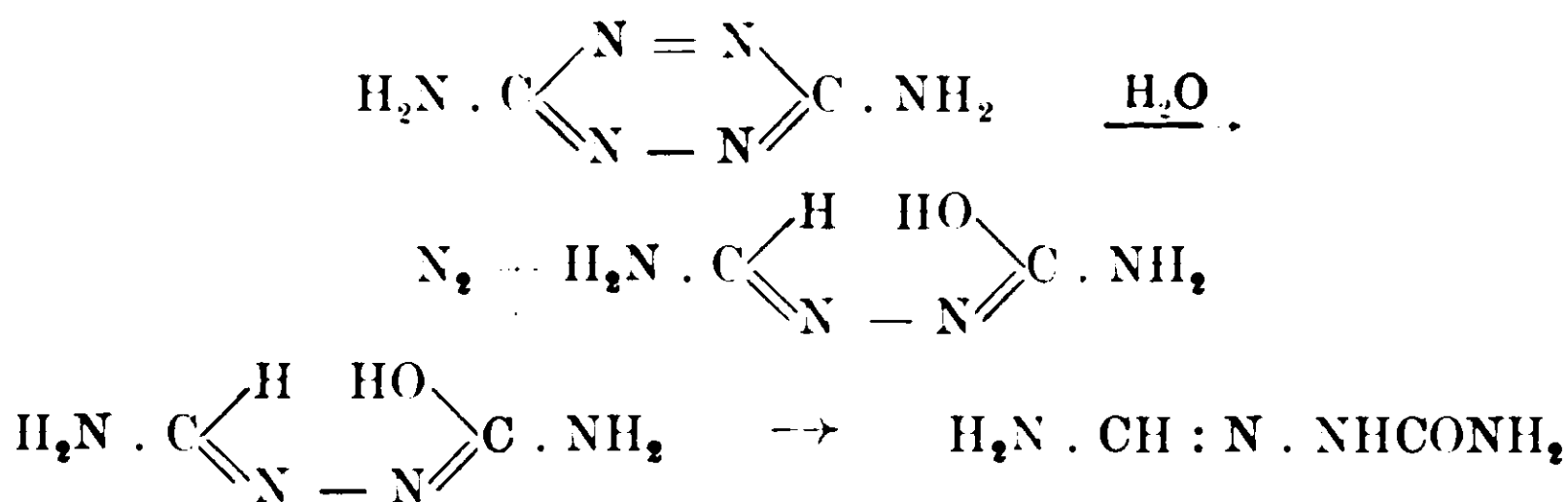
$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup N = N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C . C_6H_5 \xrightarrow{H_2O}$$

$$N_2 + C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup H \quad HO \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C . C_6H_5$$

$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup H \quad HO \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C . C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 . CH : N . NH . COC_6H_5$$

avremmo dovuto ottenere, in un primo tempo, dalla nostra diaminotetrazina simmetrica, azoto ed il semicarbazone dell'aminoformaldeide

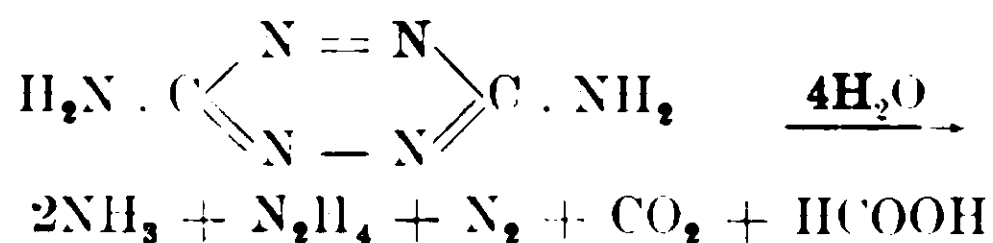
$$H_2N . C\begin{matrix} \diagup N = N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C . NH_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$N_2 + H_2N . C\begin{matrix} \diagup H \quad HO \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C . NH_2$$

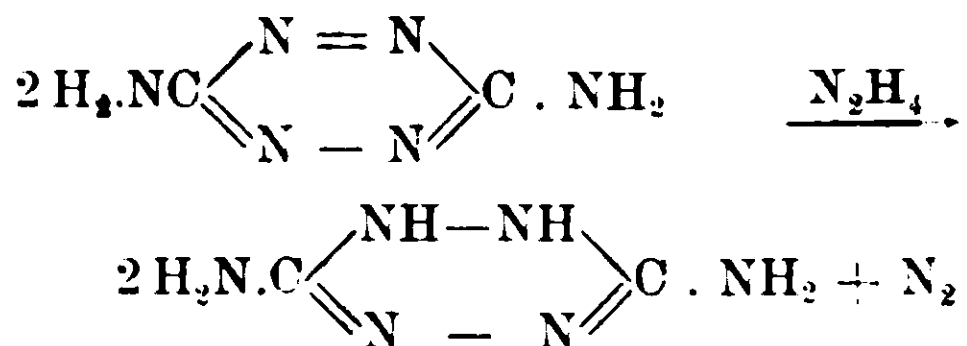
$$H_2N . C\begin{matrix} \diagup H \quad HO \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C . NH_2 \rightarrow H_2N . CH : N . NHCONH_2$$

Invece risulta aminoguanidina $H_2N . C\begin{matrix} \diagup NH . NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH \end{matrix}$, ed ecco in qual modo.

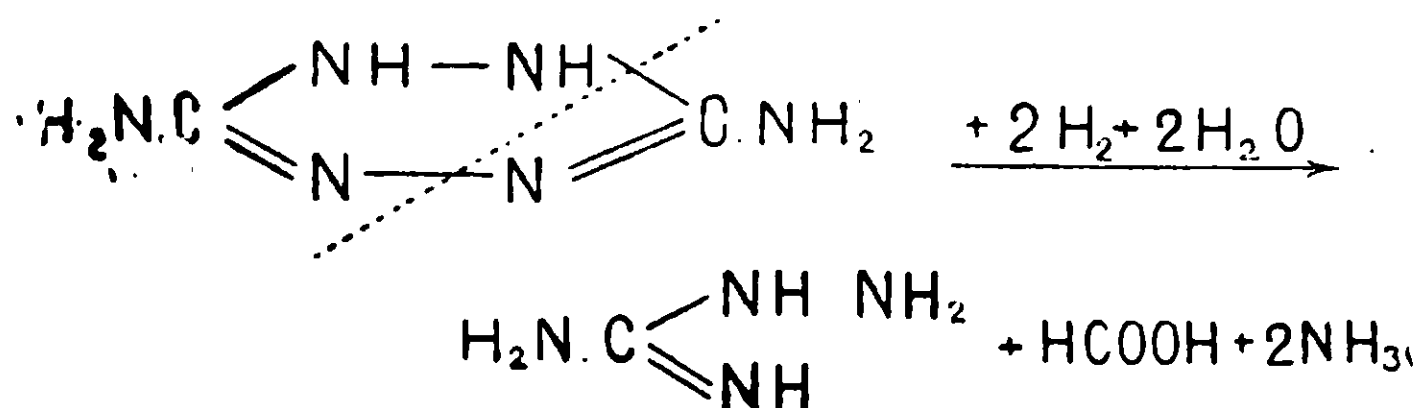
Dapprima una piccola parte della diaminotetrazina simmetrica subisce l'idrolisi completa avanti accennata, per la quale si formano ammoniaca, idrazina, azoto, anidride carbonica ed acido formico

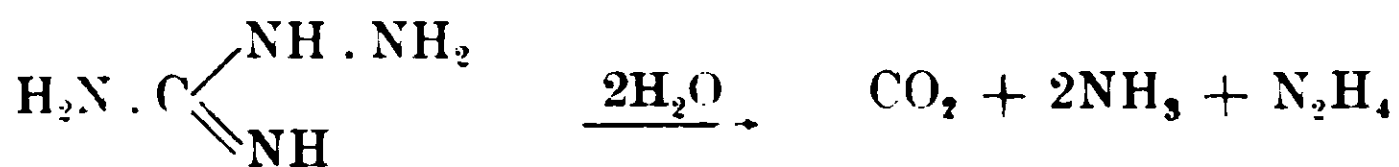
$$H_2N . C\begin{matrix} \diagup N = N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}C . NH_2 \xrightarrow{4H_2O}$$

$$2NH_3 + N_2H_4 + N_2 + CO_2 + HCOOH$$

([1]) Gazz. Chimica, **44**, I (1914).
([2]) Annalen, **297**, **264** (**1897**).

Ma se a questo punto, cioè quando la soluzione è diventata incolora, si sospende il riscaldamento, mentre si possono riconoscere, fra i prodotti della reazione, l'ammoniaca, l'azoto e l'anidride carbonica, *non si trova*, per contro, *traccia di idrazina*. Ciò perchè non appena una piccola quantità di questa si è formata nel modo anzidetto, essa agisce sulla diaminotetrazina ancora inalterata e la riduce in N-v-diidro-C-diaminotetrazina

$$2\,H_2N.C\langle{}^{N=N}_{N-N}\rangle C.NH_2 \xrightarrow{N_2H_4} 2\,H_2N.C\langle{}^{NH-NH}_{N\,-\,N}\rangle C.NH_2 + N_2$$

la quale a sua volta, come fu già detto nella Nota II (loc. cit.), per ulteriore riduzione accompagnata da idrolisi, dà origine, con rottura dell'anello tetrazinico, ad aminoguanidina, acido formico ed ammoniaca.

$$H_2N.C\langle{}^{NH-NH}_{N\,-\,N}\rangle C.NH_2 \xrightarrow{+2H_2+2H_2O} H_2N.C\langle{}^{NH\;NH_2}_{NH} + HCOOH + 2NH_3$$

Questo primo tempo della reazione avviene prima ancora che il liquido entri in ebollizione; ma, continuando a riscaldare, anche l'aminoguanidina si idrolizza, dando, come ha dimostrato Thiele [1], anidride carbonica, ammoniaca ed idrazina

$$H_2N.C\langle{}^{NH.NH_2}_{NH} \xrightarrow{2H_2O} CO_2 + 2NH_3 + N_2H_4$$

E solo allora si può riscontrare nella soluzione l'idrazina, la quale perciò, benchè si trovi fra i prodotti finali dell'idrolisi della diaminotetrazina simmetrica, non proviene direttamente da questa, ma dall'aminoguanidina che prende origine nel modo ora detto.

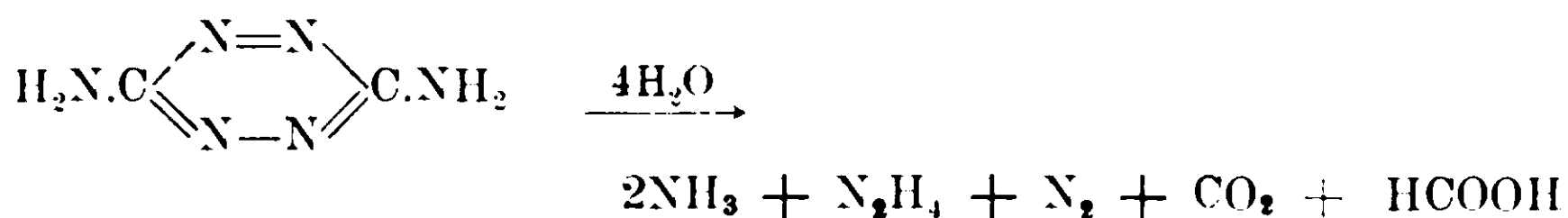
Se i sali della diaminotetrazina simmetrica non si possono, come già avevamo osservato nella Nota I, riscaldare con acqua senza che si alterino. è per la stessa ragione, cioè perchè, come abbiamo ora sperimentalmente verificato, essi si trasformano colla massima facilità in sali di aminoguanidina.

(1) Annalen., **270**, 31 (1892).

Idrolisi con acido solforico diluito. – Gr. 2 di diaminotetrazina simmetrica si trattano con acido solforico diluito, d = 1.12, in quantità tale che si abbia una molecola di acido per una di base. Quest'ultima si trasforma subito, a freddo, nel solfato, poco solubile e di color giallo bruno, che scaldando leggermente si scioglie, mentre dal liquido ranciato cominciano tosto a svolgersi bollicine gassose. Intanto il color della soluzione a poco a poco si schiarisce, e, prima ancora che il liquido entri in ebollizione, essa diventa perfettamente incolora.

Raccolto il gas svoltosi in questo primo tempo della reazione, esso si dimostrò costituito da azoto ed anidride carbonica, in quantità molto inferiore a quella richiesta per l'idrolisi completa della diaminotetrazina simmetrica secondo lo schema.

$$H_2N.C\langle\begin{matrix} N=N \\ N-N \end{matrix}\rangle C.NH_2 \xrightarrow{4H_2O}$$

$$2NH_3 + N_2H_4 + N_2 + CO_2 + HCOOH$$

ed, esattamente, in quantità tale da poter dedurre che soltanto un decimo circa della diaminotetrazina era stata idrolizzata in detto senso.

Nella soluzione incolora, prontamente raffreddata, fu riscontrata l'ammoniaca, *ma neppure traccia di idrazina.* Infatti agitata con benzaldeide non fornì benzalazina $C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5$, la quale, come è noto è affatto insolubile nell'acqua fredda, tanto che fu impiegata da Curtius ([1]) per il dosamento quantitativo dell'idrazina.

Aggiungendo, per contro, al liquido già addizionato di benzaldeide, qualche goccia di acido nitrico si separò col riposo il nitrato di benzalaminoguanidina $H_2N.C\langle\begin{matrix} NH.N:CH.C_6H_5 \\ NH \end{matrix}.HNO_3$ che, cristallizzato dall'alcool, si presentò in prismetti splendenti, fusibili con decomposizione a 178°, e fornì, per trattamento con idrato potassico, la benzalaminoguanidina $H_2N.C\langle\begin{matrix} NH.N:CH.C_6H_5 \\ NH \end{matrix}$ fusibile a 182°, conforme ai nostri dati, riferiti nella Nota II.

Detto nitrato, però, è piuttosto solubile nell'acqua fredda, ed operando, come abbiamo fatto noi, in soluzione diluita, se ne ottiene poco. Volendo, d'altra parte, evitare la concentrazione delle acque

([1]) Berichte, **40**, 1178 (1907).

madri, per escludere l'azione del calore; in un'altra prova abbiamo riconosciuto la presenza dell'aminoguanidina mediante l'o-nitrobenzaldeide. Agitando infatti il liquido con soluzione alcoolica di questa e con un pò di acido nitrico ottenemmo subito il nitrato di o-nitrobenzalaminoguanidina $H_2N.C\langle^{NH.N:CH.C_6H_4.NO_2}_{NH}.HNO_3$ il quale, cristallizzato dall'acqua bollente, si presentò iu prismetti giallognoli fusibili a 251° con decomposizione. Sospeso in acqua calda ed alcalinizzato con idrato potassico ci fornì la o-nitrobenzalaminoguanidina $H_2N.C\langle^{NH.N:CH.C_6H_4NO_2}_{NH}$ che, per raffreddamento della soluzione, si separò in aghi ranciati, fusibili a 185°, conforme ai dati di Thiele e Bihan [1].

Gr. 0,0963 di sostanza fornirono cc. 27,6 di azoto (Ho = 748 t = 10°), ossia gr. 0,032603.

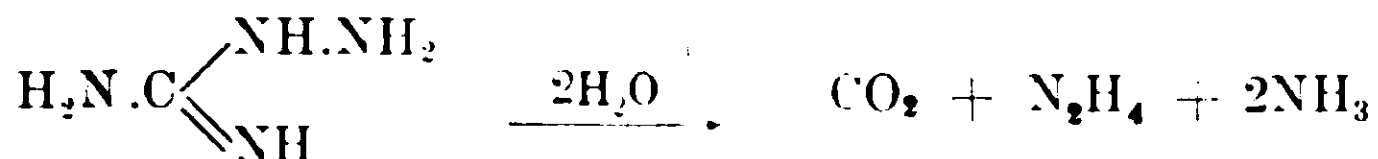
Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_8H_9N_5O_2$ azoto 33,81;

trovato azoto 33,85.

Dimostrata così l'assenza dell'idrazina e la presenza dell'aminoguanidina nella soluzione incolora che si ottiene scaldando, senza far bollire, la diaminotetrazina simmetrica con acido solforico diluito; abbiamo, in una terza prova, continuato a riscaldare il liquido all'ebollizione in apparecchio a ricadere e, dopo un certo tempo, abbiamo osservato lo sviluppo di un gas che fu riconosciuto per anidride carbonica, cessato il quale, per raffreddamento, si separò dalla soluzione il solfato di idrazina cristallizzato.

Nelle acque madri di questo trovammo l'ammoniaca; vale a dire riscontrammo, in definitiva, tutti i prodotti dell'idrolisi dell'aminoguanidiua secondo la reazione

$$H_2N.C\langle^{NH.NH_2}_{NH} \xrightarrow{2H_2O} CO_2 + N_2H_4 + 2NH_3$$

Idrolisi con acido cloridrico diluito. L'idrolisi della diaminotetrazina simmetrica per azione dell'acido cloridrico diluito conferma in modo evidente la teoria che abbiamo esposto. In questo caso, anzi, si può partire direttamente dal cloridrato della base, preparata a

[1] Annalen, 302. 302 (1898).

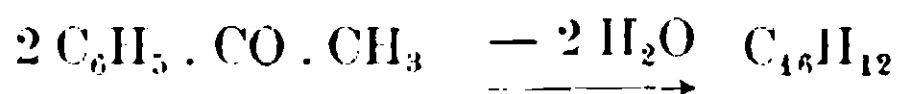
parte, la cui soluzione acquosa, ranciata a freddo, si decolora rapidamente se scaldata, svolgendo azoto ed anidride carbonica, prima ancora di entrare in ebollizione. Il liquido incoloro *non contiene idrazina,* ma cloridrato di aminoguanidina e cloruro di ammonio. Infatti svaporato nel vuoto lascia un residuo solido deliquescente, che ripreso con alcool assoluto cede a questo il cloridrato di aminoguanidina $H_2N.C\langle^{NH.NH_2}_{NH}$. HCl il quale, cristallizzato dall'alcool assoluto si presenta in prismetti bianchi, fusibili a 163° con decomposizione, conforme ai dati d Thiele [1]

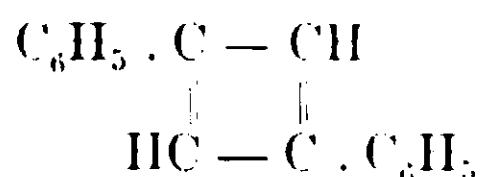
Sassari — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Sul difenilciclobutandiene simmetrico.

Nota I. di C. GASTALDI e F. CHERCHI.

Per condensazione di quantità equimolecolari di benzoato di etile e di acetofenone in presenza di etilato sodico, si forma, come è noto il sale sodico del dibenzoilmetano (forma enolica) [2]. Questo non è però il solo prodotto della reazione, e noi, avendo avuto occasione di preparare più volte il dibenzoilmetano $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ col metodo suddetto, ci siamo accorti che si forma anche un idrocarburo $C_{16}H_{12}$ il quale si può ammettere risulti dalla condensazione di due molecole di acetofenone meno due molecole di acqua:

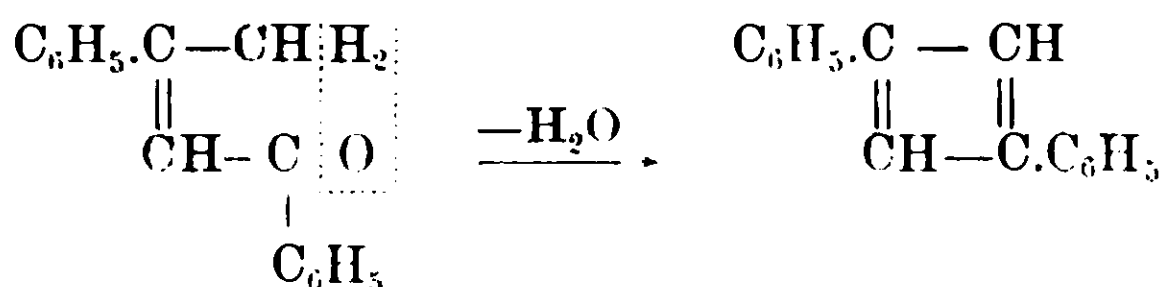
$$2\,C_6H_5.CO.CH_3 \xrightarrow{-2\,H_2O} C_{16}H_{12}$$

Infatti lo stesso idrocarburo $C_{16}H_{12}$ l'abbiamo anche ottenuto riscaldando con etilato sodico l'acetofenone da solo (in assenza cioè di benzoato di etile) nelle condizioni che indicheremo più avanti, e riteniamo che ad esso si debba attribuire la struttura di un difenilciclobutandiene simmetrico:

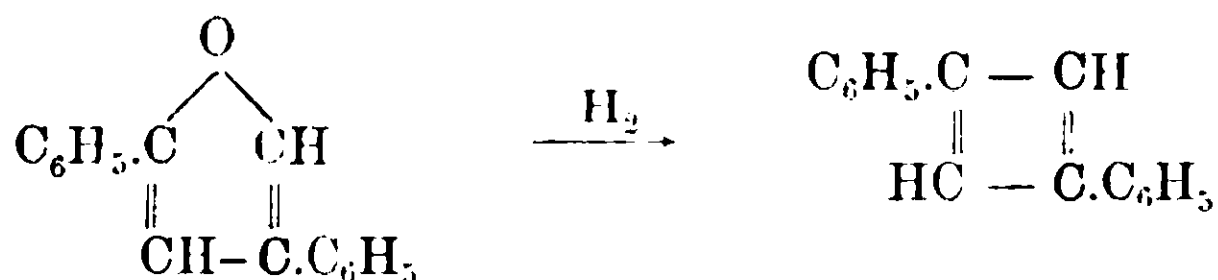
$$\begin{array}{l} C_6H_5.C - CH \\ \quad\;\;\; \| \qquad \| \\ \quad\;\;\; HC - C.C_6H_5 \end{array}$$

[1] Annalen **270**, 23 (1892).
[2] Claisen, B. **20**, 655 (1887).

L'ipotesi più semplice sul suo modo di formazione consiste nell'ammettere che l'etilato sodico trasformi dapprima l'acetofenone in dipnone:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C \vdots O \vdots .CH_3 \\ CH \vdots H_2 \vdots .CO.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C.CH_3 \\ \quad \| \\ CH.CO.C_6H_5 \end{array}$$

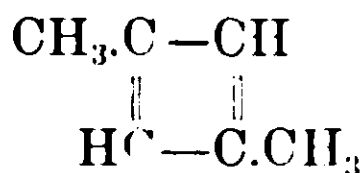
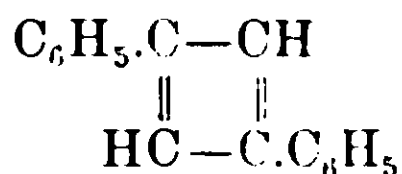
e che successivamente da questo si elimini una molecola di acqua a spese dell'idrogeno del gruppo metilico e dell'ossigeno carbonilico, costituendosi cosi l'anello butandienico:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C - CH \vdots H_2 \vdots \\ \quad \| \\ CH - C \vdots O \vdots \\ \quad\ \ | \\ \quad C_6H_5 \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} C_6H_5.C - CH \\ \quad \| \quad\ \ \| \\ CH - C.C_6H_5 \end{array}$$

La trasformazione diretta del dipnone in difenilciclobutandiene simmetrico non abbiamo potuto effettuarla, ma è probabile che la chiusura del nucleo possa aver luogo trasformando dapprima il dipnone nel 2,4-difenilfurano e poi riducendo quest'ultimo:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad O \\ \qquad / \quad \backslash \\ C_6H_5.C \quad CH \\ \qquad \| \quad\ \ \| \\ \quad CH - C.C_6H_5 \end{array} \xrightarrow{H_2} \begin{array}{l} C_6H_5.C - CH \\ \qquad \| \quad\ \ \| \\ \quad HC - C.C_6H_5 \end{array}$$

Tuttavia, a causa della pochissima stabilità del difenilfurano, che Engler e Deugler [1] ottennero ossidando il dipnone con nitrobenzolo, abbiamo creduto più conveniente per chiarire l'andamento della reazione fra acetofenone ed etilato sodico di studiarne i prodotti secondari. dei quali ci occuperemo in un'altra Nota, assieme all'azione dell'etilato sodico sull'acetone la quale ci dovrebbe per analogia condurre al dimetilciclobutandiene simmetrico:

$$\begin{array}{l} CH_3.C - CH \\ \quad\ \| \quad\ \ \| \\ \quad HC - C.CH_3 \end{array}$$

Difenilciclobutandiene simmetrico.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C - CH \\ \qquad \| \quad\ \ \| \\ \quad HC - C.C_6H_5 \end{array}$$

Si riscontra come abbiamo detto, fra i prodotti secondari della preparazione del dibenzoilmetano da benzoato di etile, acetofenone

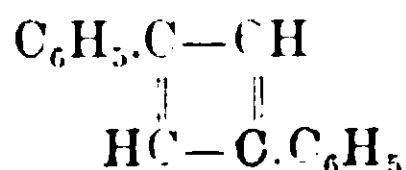
[1] B. **26**, 1447 (1893).

ed etilato sodico, e lo si può facilmente isolare assoggettando alla distillazione nel vuoto il residuo oleoso insolubile in idrato sodico. La porzione che passa fra 280° e 310° (H = 70 mm.), e che è vischiosa e leggermente colorata in giallo, si scioglie in alcool e si lascia a lungo in riposo: si separa così lentamente, ma sempre in piccolissima quantità, il difenilbutandiene simmetrico.

Questo conviene invece prepararlo riscaldando per 7 ore a 130° un miscuglio di acetofenone (gr. 48) con etilato sodico (gr. 6 di sodio sciolto in 80 cc. di alcool assoluto), ed allora esso si forma assieme a fenilmetilcarbinolo, il quale proviene dalla riduzione deil'acetofenone. Perciò il prodotto della reazione si estrae con etere e l'olio denso, che si ottiene eliminando il solvente si assoggetta alla distillazione nel vuoto.

La porzione che passa al disotto di 185° (H = 70 mm.), rettificata alla pressione ordinaria, fornisce senz'altro il *fenilmetilcarbinolo* $C_6H_5 . CH(OH) . CH_3$ bollente a 199°-200° (H = 740 mm.). Per caratterizzarlo lo abbiamo trattato con isocianato di fenile e trasformato così nel *feniluretano* del *fenilmetilcarbinolo* $C_6H_5(CH_3) . CHO . CO . NHC_6H_5$ fusibile a 94° conforme ai dati di Klages e Allendorf (¹).

Fra 185° e 310° passa un liquido vischioso, colorato in giallo, il quale sciolto a caldo in alcool fornisce per raffreddamento il *difenilciclobutandiene simmetrico*.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C-CH \\ \quad\;\; \| \quad\;\; \| \\ \quad\; HC-C.C_6H_5 \end{array}$$

Questo, purificato per cristallizzazione dall'alcool, dove è molto solubile a caldo e poco a freddo si presenta in grosse lamine prismatiche fusibili a 130°, stabili all'aria e alla luce.

Grammi 0,2303 di sostanza fornirono gr. 0,7938 di anidride carbonica e grammi 0,1286 di acqua,

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{12}$: Carbonio 94,10; idrogeno 5,90.

Trovato: Carbonio 94,00; idrogeno 6,20.

La determinazione della sua grandezza molecolare col metodo crioscopico ed usando come solvente il benzolo (K = 50 secondo van't Hoffs) diede i seguenti risultati:

(¹) B. 31, 1004 (1898).

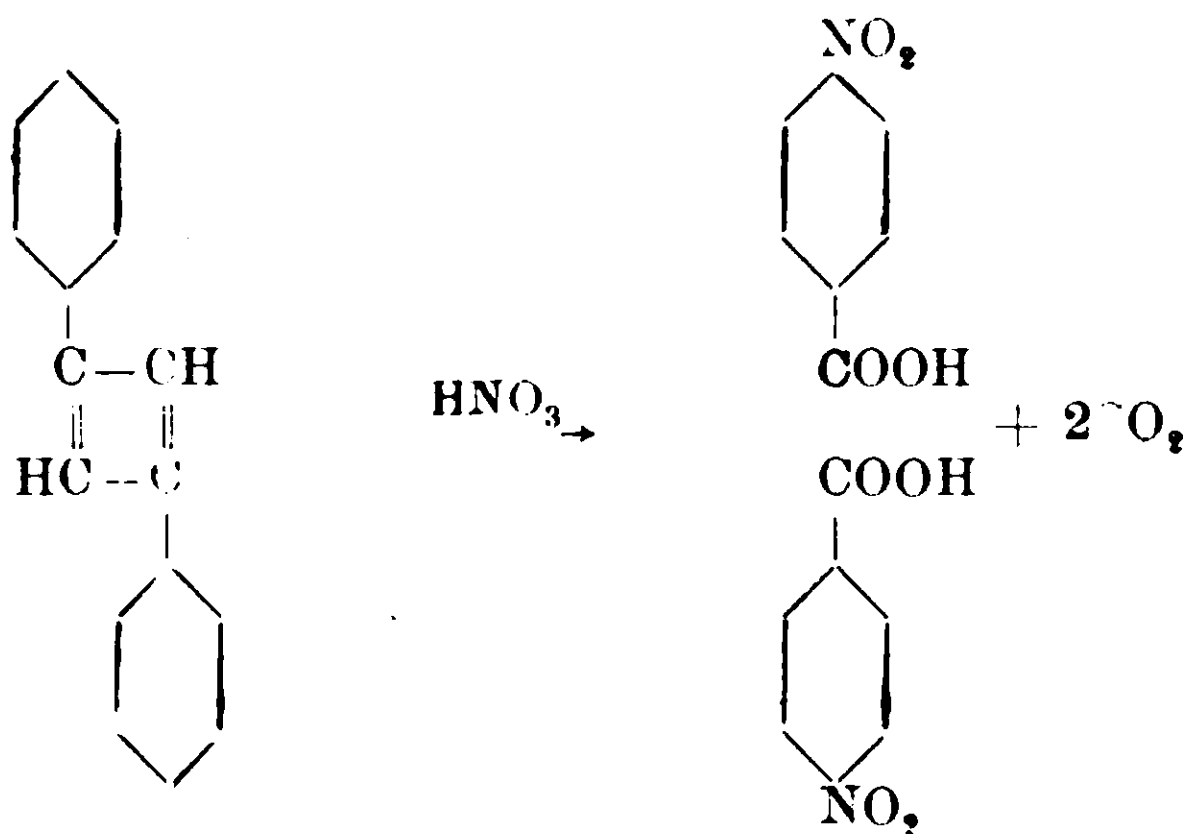
Sostanza	Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare per $C_{16}H_{12}$ Trovato	Calcolato
0.3929	1,874	0°,413	227	204
0,6274	3,164	0°,754	210	

E' facilmente solubile in etere, cloroformio, acetone, benzolo e ligroina, discretamente solubile a caldo in acido acetico glaciale.

Fuso con una miscela di idrato sodico e potassico non si altera; invece è facilmente intaccato dall'acido nitrico.

Infatti scaldando gr. 1 di difenilciclobutandiene con 25 cc. di acido nitrico d = 1,31 per 4 5 ore a 100° in tubo chiuso, si osserva, all'apertura del tubo un abbondante sviluppo di anidride carbonica. Dalla soluzione intrica si può isolare, mediante estrazione con etere, l'acido p-nitrobenzoico $C_6H_4\left<\begin{matrix}COOH\ (1)\\ NO_2\ (4)\end{matrix}\right.$ il quale cristallizzato dall'acqua, si fonde a 237°, e trattato prima con pentacloruro di fosforo e poi con ammoniaca fornisce la p-nitrobenzamide $C_6H_4\left<\begin{matrix}CONH_2\ (1)\\ NO_2\ (4)\end{matrix}\right.$ fusibili a 197°, conforme ai dati di Beilstein e Reichenbach ([1]).

Ciò significa che l'azione dell'acido nitrico sul difenilciclobutandiene ha luogo secondo lo schema:

$$C_6H_5-C=CH \,/\, HC=C-C_6H_5 \xrightarrow{HNO_3} NO_2-C_6H_4-COOH + COOH-C_6H_4-NO_2 + 2\,CO_2$$

La reazione non è però quantitativa, perchè si formano anche altri derivati,

Acidi difenilciclobutandiendisolfonici $C_{16}H_{10}\ (SO_3H)_2$.

Si preparano trattando gr. 5 di difenilciclobutandiene simmetrico ben polverizzato con gr. 40 di acido solforico al 5 % di anidride sol-

([1]) A. 132, 143 (1864).

forica e mantenendo a lungo la miscela alla temperatura di 35° col termostato Ostwald.

Si versa in acqua il prodotto della reazione, si neutralizza con carbonato di piombo e si filtra. Dal liquido filtrato, che contiene i sali di piombo degli acidi disolfonici si mettono questi in libertà con idrogeno solforato; però siccome il prodotto che si ottiene svaporando la soluzione è sempre impuro, così conviene trasformare gli acidi nei loro sali sodici mediante trattamento della soluzione alcoolica con etilato sodico.

In tal modo si ottengono:

1°) *il sale bisodico di un acido difenilciclobutandiendisolfonico* $C_{16}H_{10}(SO_3Na)_2 . 2H_2O$ che cristallizza da acqua e alcool in laminette splendenti e contiene due molecole di acqua di cristallizzazione.

I. Gr. 0,5820 di sostanza seccata all'aria perdettero a 100° gr. 0,0462 di acqua.

II. Gr. 0,5296 di sostanza seccata all'aria fornirono gr. 0,1700 di solfato sodico.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{16}H_{10}(SO_3Na)_2 . 2H_2O$
	I	II	
Acqua	7,96	—	8,10
Sodio	—	10,39	10,36

E' solubilissimo nell'acqua insolubile nei comuni solventi organici. e da esso si ha un sale di bario insolubile nell'acqua.

2°) il sale bisodico di un altro acido difenilciclobutandiendisolfonico $C_{16}H_{10}(SO_3Na)_2 . 6H_2O$ che cristallizza in aghi ed è più so lubile del precedente nell'alcool acquoso.

I. Gr. 0,6139 di sostanza seccata all'aria perdettero a 100° gr. 0,1300 di acqua.

II. Gr. 0,1817 di sostanza anidra fornirono gr. 0,1723 di solfato sodico.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato	
	I	II	$C_{16}H_{10}(SO_3Na)_2.6H_2O$	$C_{16}H_{10}(SO_3Na)_2$
Acqua	21,17	—	20.93	—
Sodio	—	11.58	—	11,28

Da esso si ha un sale di bario solubilissimo nell'acqua.

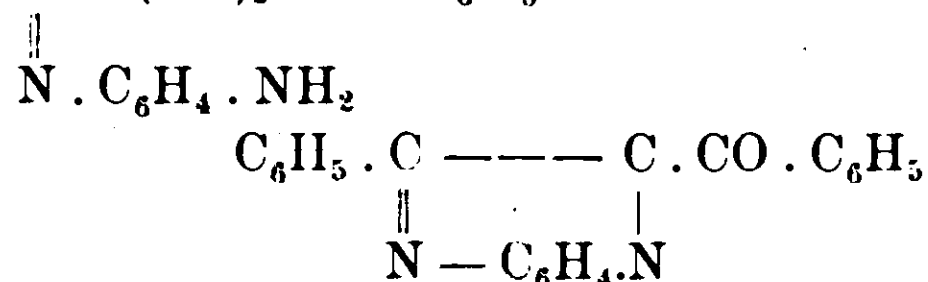
Sassari. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

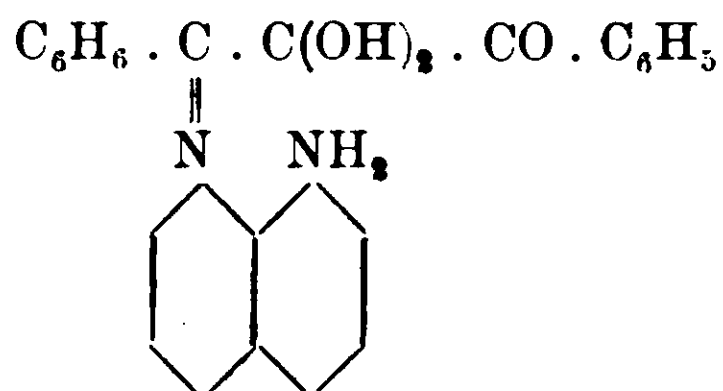
Sul comportamento del difeniltrichetone cogli aminocomposti.

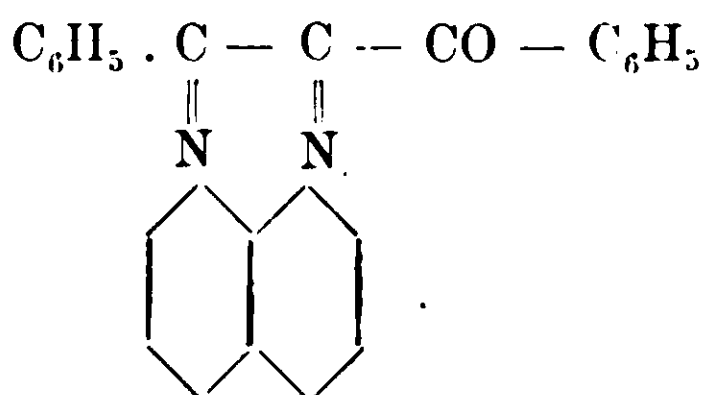
Nota II di G. GASTALDI e F. CHERCHI.

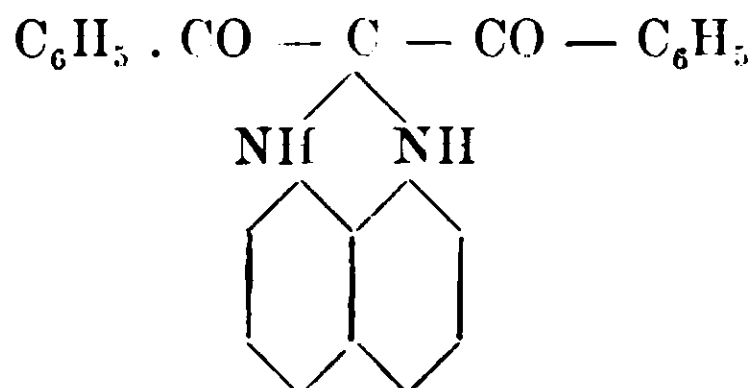
In una Nota precedente [1] abbiamo riferito sui composti che si ottengono per azione della o-fenilendiamina sul difeniltrichetone, dimostrando che nella reazione si formano la tricheton-o-fenilendiamina $C_6H_5 . C . C(OH)_2 . CO . C_6H_5$ e la fenilbenzoilchinossalina

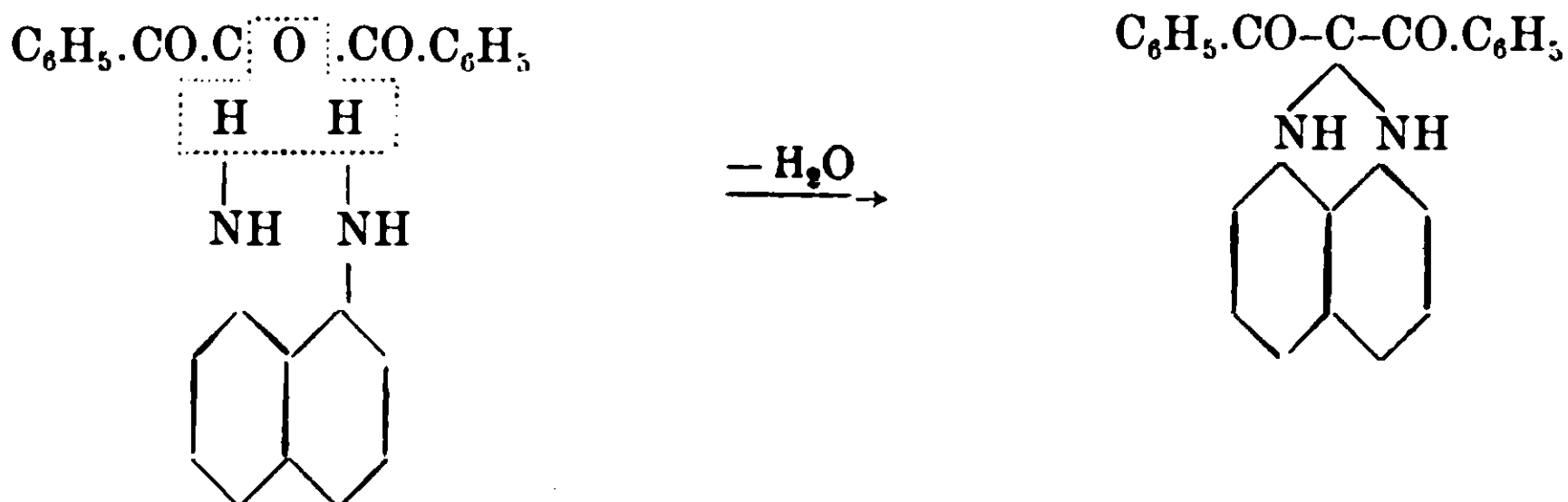
$$\overset{\displaystyle C_6H_5 . \underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle N . C_6H_4 . NH_2}{C} . C(OH)_2 . CO . C_6H_5}{}$$

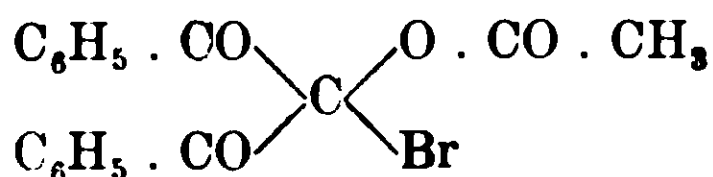
$$C_6H_5 . C \text{———} C . CO . C_6H_5$$
$$N - C_6H_4 . N$$

La 1, 8-naftilendiamina (che ci fu gentilmente regalata dalla « Badische Anilin-Soda Fabrik »), che noi abbiamo purificata per cristallizzazione dall'alcool acquoso e sulla quale ora riferiamo, reagisce col difeniltrichetone in modo affatto diverso. Infatti se questa diamina si fosse comportata analogamente alla o-fenilendiamina si avrebbe dovuto ottenere la tricheton-naftilendiamina

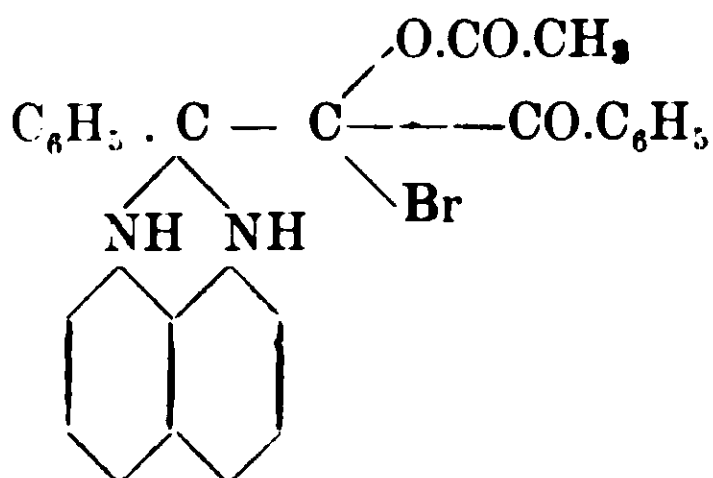
$$C_6H_6 . C . C(OH)_2 . CO . C_6H_5$$
$$N \quad NH_2$$

ed il fenilbenzoilderivato di un composto eterociclico eptaatomico:

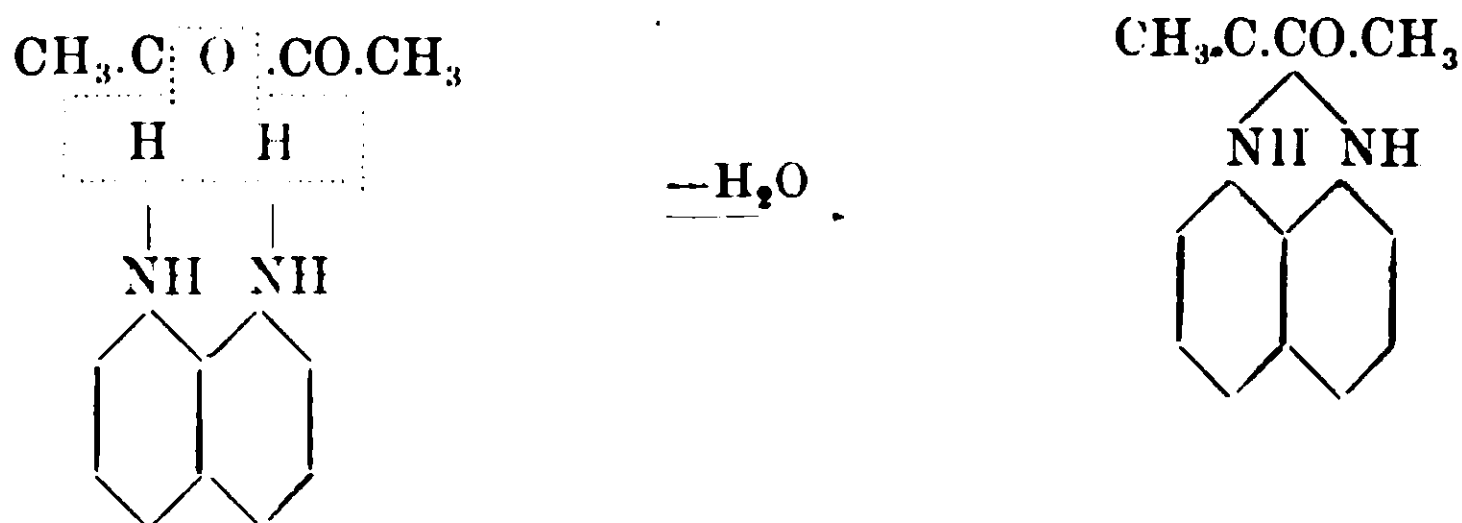
$$C_6H_5 . C - C - CO - C_6H_5$$
$$N \quad N$$

Invece, nella reazione fra la 1,8-naftilendiamina e il difeniltrichetone, il solo composto che si forma è la dibenzoildiidroperimidina:

$$C_6H_5 . CO - C - CO - C_6H_5$$
$$NH \quad NH$$

[1] Gazz. chim. it. **43**, I, 299 (1913).

cioè si elimina una sola molecola di acqua a spese dell'ossigeno del carbonile centrale del difeniltrichetone e dell'idrogeno dei due amidogruppi della naftilendiamina

Che sia l'atomo di ossigeno del carbonile centrale quello che prende parte alla reazione, e che al nostro composto debba attribuirsi la struttura sopra indicata, risulta dal fatto, da noi controllato coll'esperienza, che coll'acetato di bromodibenzoilcarbinolo

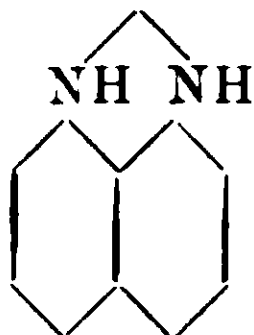
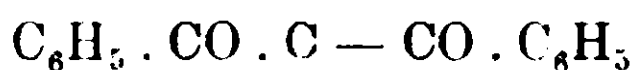
$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} > C < \begin{matrix} O . CO . CH_3 \\ Br \end{matrix}$$

non si ottiene l'acetato di bromobenzoilfenildiidroperimidina

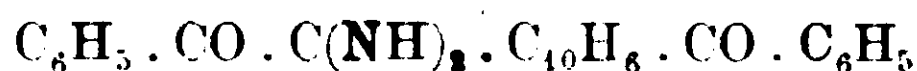
$$C_6H_5 . C - C \begin{matrix} O.CO.CH_3 \\ —CO.C_6H_5 \\ Br \end{matrix}$$
NH NH

Nel nostro caso dunque, fra il difeniltrichetone e la 1 , 8-naftilendiamina avviene una reazione analoga a quella osservata da Sachs ([1]) fra il diacetile e la stessa diamina

$$CH_3.C \; O \; .CO.CH_3 \quad \xrightarrow{-H_2O} \quad CH_3.C.CO.CH_3$$
H H → NH NH
NH NH

Il comportamento della o-fenilendiamina e della 1 , 8-naftilendiamina verso il difeniltrichetone, il quale in altri casi dimostra una

([1]) Annalen, **365** **151** (1909).

certa facilità di reagire coi suoi tre gruppi carbonilici, mette in evidenza quanto sia difficile ottenere. anche nelle condizioni di esperienza le pù favorevoli, un anello eptaatomico ; e difatti, nella letteratura chimica, la serie dei composti eptaatomici è ancora molto limitata.

Dibenzoildiidroperimidina

Si ottiene, con buon rendimento, aggiungendo alla soluzione fredda di gr. 6 di difeniltrichetone in 30 cc. di alcool, una soluzione pure fredda di gr. 4 di 1 , 8-naftilendiamina in 30 cc. di alcool. Dopo poco tempo comincia a separarsi la *dibenzoildiidroperimidina*

$$C_6H_5 . CO . C(NH)_2 . C_{10}H_6 . CO . C_6H_5$$

la quale raccolta e cristallizzata, prima da un miscuglio di benzolo e ligroina e poi dal benzolo, si presenta in prismi giallo ranciati che si fondono a 215°.

È quasi insolubile a freddo in etere, in alcool, acetone ; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in cloroformio e benzolo ; pochissimo solubile in ligroina.

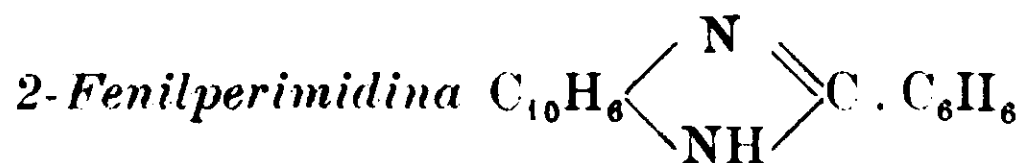
I. Gr. 0,2427 di sostanza fornirono gr. 0,1014 di acqua e gr. 0,7090 di anidride carbonica.

II. Gr. 0,2276 di sostanza fornirono cc. 14,4 di azoto ($t = 14^0$ $H_0 = 748,5$), ossia gr. 0,016747.

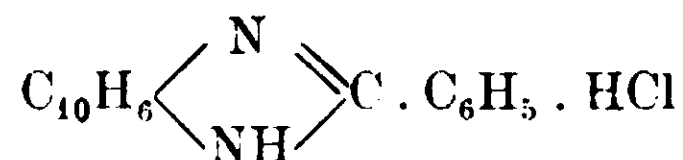
Cioè su cento parti :

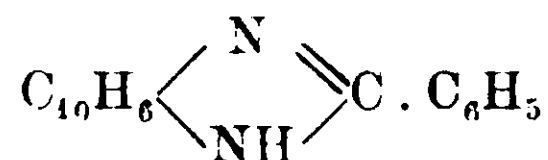
	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{23}H_{18}N_2O_2$
Carbonio	79,67	—	79,36
Idrogeno	4,64	—	4,76
Azoto	—	7,35	7,40

In questa occasione abbiamo anche voluto provare se la 1,8-naftilendiamina si comportava verso il dibenzoilmetano come l'o-fenilendiamina, della quale ci siamo occupati nella Nota I (loc. cit.), ed abbiamo trovato che si forma la

$$2\text{-}Fenilperimidina \quad C_{10}H_6\begin{matrix} \diagup N \diagdown\!\!\diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}C . C_6H_6$$

Questa risulta, infatti, come cloridrato, sciogliendo gr. 8,4 di 1,8-naftilendiamina e gr. 12 di dibenzoilmetano in 220 cc. di un miscuglio a parti eguali di alcool ed acqua, aggiungendo 12 ce. di acido cloridrico (d = 1,19) e riscaldando all'ebollizione per circa 4 ore.

Il cloridrato di 2-fenilperimidina

$$C_{10}H_6\langle{}^{N}_{NH}\rangle C \,.\, C_6H_5 \,.\, HCl$$

si separa senz'altro a caldo in aghi giallo ranciati e trattato con ammoniaca fornisce la *fenilperimidina*

$$C_{10}H_6\langle{}^{N}_{NH}\rangle C \,.\, C_6H_5$$

la quale, cristallizzata da un miscuglio di acqua e alcool si presenta in aghi ranciati fusibili a 187°, conforme i dati di Sachs [1] e Nölting [2].

Sassari — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti e bivalenti.

Memoria di CARLO SANDONNINI.

Dopochè venne stabilito che per la conoscenza dei casi di isomorfismo si possono trarre conclusioni più precise dalla formazione di soluzioni solide tra i composti in esame che non dalla loro misura cristallografica, e dopochè per merito di G. Bruni [3] e B. Roozeboom [4] vennero studiati e fissati i vari tipi di cristallizzazione delle miscele binarie isomorfe, si giunse subito a stabilire che la formazione di soluzioni solide avviene in rapporti molto più larghi a temperature alte, che cioè che in molti casi nei quali due sali si depositano da una loro soluzione mista allo stato di purezza o dando soluzioni so-

(1) Annalen, **365**: 94 (1909).
(2) Chem. Zeit., **26**, 5.
(3) Rend. Acc. Lincei, 1898, 4 settembre e 18 dicembre.
(4) Ak. Wet. Amsterdam, 1898, 28 dicembre.

lide in rapporti limitati, dalle loro miscele fuse si può invece avere una ben maggiore od anche una completa miscibilità allo stato solido.

Uno dei primi casi di questa diversità di comportamento è dato dalla coppia nitrato sodico - nitrato potassico. Retgers [1] aveva trovato qualitativamente che da soluzione mista di questi sali si depositavano cristalli misti contenenti circa 0,5 % di un componente nell'altro; dopo qualche tempo Hissink [2] studiando lo stesso sistema ad alta temperatura, cioè per fusione dei componenti, trovò che in queste condizioni la miscibilità allo stato solido è di molto maggiore.

Un altro tipico esempio è dato dalla coppia cloruro sodico - cloruro potassico. Secondo le ricerche di Krickmeyer [3] i componenti si depositano puri da una loro soluzione, ma già Ostwald [4] e Beketoff [5] avevano trovato che i calori di soluzione in acqua di una loro data miscela fusa erano minori di quelli della stessa miscela allo stato di miscuglio intimo ma non prima fusa, Kurnakow e Zemczuzny [6] trovarono che la miscibilità dei due composti è completa ad alta temperatura.

Le soluzioni solide, che si formano ad alta temperatura per fusione di miscele di sostanze, che non le danno a bassa temperatura, generalmente coll'abbassarsi della temperatura subiscono una decomposizione per cui i componenti si riducono allo stato di miscuglio meccanico delle sostanze pure o di soluzioni solide meno ricche di un componente nell'altro.

La ricerca dei casi di isomorfismo coll'aiuto della cosidetta analisi termica ha avuto sempre più larga applicazione in quanto che offre un metodo semplice, che conduce nella maggior parte dei casi ad una sufficiente esattezza di risultati, e che per le facilitate condizioni di formazione di soluzioni solide riesce molto vantaggioso per lo studio di quelle sostanze, che per le loro proprietà si prestano ad essere esperimentate in questa via. Coll'analisi termica anche i fenomeni di decomposizione delle soluzioni solide, che possono avvenire coll'abbassarsi della temperatura, sino anche a temperature relativamente basse, sono molto spesso ben osservabili, quando il calore di forma-

(1) Zeit. f. phys. Ch., **4**. 430, (1889).
(2) Zeit. f. phys. Ch., **32**. 537 (1900).
(3) Zeit. f. phys. Ch., **21**, 53, (1896).
(4) Journ. f. prakt. Ch., **25**, 8, (1882).
(5) Zeit f. an. Ch., **40**, 355, (1904).
(6) Zeit. f. an. Ch., **52**. 186, (1907).

zione delle soluzioni solide stesse sia sufficientemente forte; dimodochè si possono seguire per un intervallo molto largo di temperatura le relazioni tra le sostanze in esame: e cioè dalle temperature di solidificazione a temperature non lontane da quelle alle quali si depositano da soluzioni acquose.

Conseguenza di questo è che quando due sali, che cristallizzano anidri, danno soluzioni solide a bassa temperatura, li danno certamente anche ad alta, ma non viceversa.

Un completo paralellismo delle relazioni tra due composti risultanti dall'esame dei cristalli depositati da soluzioni, e quelle ottenute dall'esame termico, si potrà avere solo nel caso in cui i composti in esame cristallizzino anidri dalle loro soluzioni, ma, come nella maggior parte dei casi, queste relazioni potranno essere diversissime quando i composti cristallizzano con molecole di acqua di cristallizzazione; essendo ben noto che esiste isomorfismo tra sali di elementi, anche molto simili, solo nel caso che cristallizzino collo stesso numero di molecole di acqua.

Se si considera che sinora le nostre conoscenze sulla sistematica sono ricavate quasi esclusivamente dallo studio cristallografico dei composti inorganici e dall'esame del comportamento di essi in soluzioni acquose o nella separazione da queste, si vedrà subito quanto debba essere importante l'ottenere un quadro sistematico e possibilmente completo dei loro rapporti ad alta temperatura, rapporti che per le ragioni sopraesposte potranno essere ben diversi da quelli a bassa temperatura.

Questo studio conduce naturalmente anche alla conoscenza della tendenza a combinarsi tra di loro dei composti inorganici, offrendo così un metodo assai semplice e comodo per la scoperta di composti non ancora noti dei quali potrà essere poi interessantissimo un ulteriore studio. La composizione di questi composti complessi che si ottengono per fusione da componenti, che cristallizzano anidri dalle loro soluzioni, coincide quasi sempre con quella dei composti ottenuti per via umida; solamente in rari casi si dovette concludere per una diversa composizione come ad esempio per il composto tra cloruro di cesio ed il cloruro d'argento ottenuto da me e Scarpa [1] per fusione dei componenti e quello tra gli stessi sali ottenuto per via umida,

[1] Rend. Acc. Lincei. XXI. 2° sem. 77 (1912).

dal Wells [1] (v. avanti). Questo fatto deve trovare la sua causa nelle diverse condizioni di temperatura. Basti ricordare a favore di questa supposizione che in questi ultimi tempi W. von Dam e A. D. Donk [2] studiando le solubilità del joduro d'argento nel joduro potassico trovarono che a 50° si deposita nn solo composto AgI . KI. e che a 30° se ne deposita uno solo della composizione AgI . 2KI del quale a 50° non si aveva alcun indizio di formazione.

Ben diversamente possono procedere le cose quando si prendono in considerazione componenti che si depositano dalle loro soluzioni con molecole di acqua di cristallizzazione. Anzitutto i composti che si formano tra loro per deposizione da soluzione possono addirittura non formarsi per fusione dei componenti allo stato anidro. Nel diagramma di solidificazione del sistema CsCl - CuCl studiato da me e Scarpa (v. avanti) non si ha traccia di un composto 3CsCl - CuCl trovato da Wells [3], che si deposita da soluzioni acquose dei componenti con due molecole di acqua di cristallizzazione, le quali debbono essere considerate come facenti parte integrale del composto complesso, che non può poi formarsi per mancanza di uno dei componenti. In altri casi possono formarsi anche per fusione dei componentI allo stato anidro quei composti che si formano da soluzioni e si depositano idrati; pare cioè che la loro esistenza non sia legata alle molecole di acqua di cristallizzazione; così p. e. O. Menge [4] dimostrò la formazione della carnallite per fusione dei componenti.

Inoltre, sempre riguardo alla tendenza a combinarsi, per l'aumentata solubilità allo stato solido ad alte temperature può verificarsi il fatto che mentre due sali depositano da una loro soluzione mista un composto complesso anidro e ben definito, depositano dalle loro miscele fuse una serie anche non interrotta di soluzioni solide. Queste ultime generalmente tuttavia si scindono coll'abbassarsi della temperatura e i due componenti possono entrare in reazione allo stato solido per dare quel composto: questi fenomeni, nella maggior parte dei casi, sono ben rivelabili coll'analisi termica. Uno dei primi esempi fu dato dalla coppia AgI - HgI_2 studiata da Steger [5].

(1) Zeit. f an. Ch., **2**, 301, (1892).
(2) Chem. Weekblad, **8**, 864, 1911.
(3) Zeit. f. an. Ch., **5**, 306, (1894).
(4) Zeit. f. an. Ch., **72**, 162, (1911).
(5) Zeit. f. phys. Ch., **43**, 595, (1903).

In quanto poi ad un paralellismo delle relazioni esistenti tra i vari sali e i metalli dai quali derivano è anzitutto da osservare che raramente i rapporti tra i composti di due metalli corrispondono a quelli tra i due metalli stessi. Da G. Herrmann [1] venne già osservato che la prima regola data da Tammann [2] per le leghe metalliche, che dice che gli elementi di un gruppo naturale nello stretto senso della parola non dànno composti tra di loro, si può dire si mantenga anche per le miscele di sali; ma tuttavia la seconda, e cioè che un metallo dà composti con tutti i componenti di un gruppo o con nessuno non vale per le miscele di sali come vedremo subito più avanti. Così pure non si ha paralellismo tra la tendenza a combinarsi dei metalli e quella dei loro sali, essendo ben noto che la valenza dei metalli nei composti metallici assai spesso non corrisponde affatto alla valenza dei metalli stessi nei loro sali.

Una prima ricerca sistematica sul modo di comportarsi ad alta temperatura di coppie di sali inorganici fu fatta da Kurnakow e Zemczuzny (loc. cit.) e da Zemczuzny e Rambach [3] sui cloruri alcalini.

Per tutte le ragioni precedentemente esposte mi parve interessante una ricerca sistematica dei rapporti esistenti a temperature alte non solo tra i composti di elementi appartenenti ad uno stesso gruppo naturale, ma tra i composti di tutti gli elementi aventi stabili composti allo stesso grado di valenza. Gli elementi che meglio si prestano a questa ricerca sono i monovalenti ed i bivalenti come quelli che danno stabili composti allo stesso grado di valenza, e come loro composti più stabili i cloruri.

A queste ricerche vennero dopo aggiunte quella su alcuni sistemi formati dai cloruri di quegli elementi che si possono considerare come i termini intermedi tra il gruppo naturale a cui appartengono ed un altro gruppo, coi cloruri degli elementi di questo secondo gruppo.

Le ricerche possono quindi venir divise in tre gruppi:

a) quelle che riguardano i sistemi formati da cloruri di elementi monovalenti;

(1) Zeit. f. an. Ch. **71**. 57, (1911).
(2) » » » **49**, 113, (1906): 55, 289. (1907).
(3) » » » **65**, 403. (910).

b) quelle che riguardano i sistemi dei cloruri bivalenti;

c) quelle che riguardano i sistemi tra i cloruri di elementi di valenza diversa, ma aventi strette analogie di comportamento.

Da circa tre anni sono andato pubblicando man mano nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei i risultati parziali delle mie ricerche ([1]); solamente ora posso dare un quadro completo e riassuntivamente comprensivo.

Quando le mie ricerche erano già molto inoltrate sperimentalmente apparvero nella « Zeitschrift für anorganische Chemie » ([2]); risultati di esperienze su miscele binarie di sali eseguite nel laboratorio di Tammann, fra le quali sono comprese alcune di cloruri di metelli bivalenti che erano state già studiate da me; i risultati concordano bene salvo varianti di poco interesse, dimodochè ritenni poi inutile esperimentare quei sistemi che erano già apparsi in precedenza nelle opere sopracitate. I risultati relativi verranno compresi nella tavola riassuntiva per questo gruppo di sistemi per rendere più completo e comprensivo il quadro delle esperienze.

I. *Cloruri di elementi monovalenti.*

Degli elementi monovalenti vennero presi in considerazione i cloruri di litio, sodio, potassio, rubidio, cesio, rame (rameoso), argento, tallio (talloso); dovettero essere esclusi per le loro proprietà il cloruro auroso ed il cloruro mercuroso. I sali usati provenivano in grande parte da Kahlbaum ed in parte vennero preparati in laboratorio. I sali e le loro miscele, secondo le loro temperature di fusione vennero fuse in provette di vetro infusibile in bagno a sabbia mediante una lampada Meker oppure in crogioli di porcellana o di quarzo ed in forno elettrico a resistenza. Quando si temette che i sali potessero subire un'alterazioze per mezzo dell'ossigeno atmosferico, si mantenne ripieno di azoto il recipiente dove avveniva la fusione. La misura delle temperature venne fatta con un galvanometro Siemens ed Halske. Come punti fissi per la correzione degli apparecchi fu-

([1]) Vol. 22; 1° sem. pag. 457. 758 — 2° sem. pag. 61; 496; 503; 588; 646. — Vol. 21, 1° sem. pag. 208; 494. 2° sem. 524; 644 — Vol. 22. 1° sem. pag. 629 — 2° sem. pag. 20.

([2]) Zeit. für an. Ch. 71, 257, (1911): 72, 162, (1912).

rono usati i seguenti: punti di ebollizzione dell'acqua e dell'anilina (183°) ed i punti di fusione del cadmio (321°), dello zinco (421°), dell'antimonio (630°) e dell'argento (962°).

I punti di solidificazione dei singoli sali usati risultarono i seguenti:

Li Cl	602°	Cs Cl	639°
Na Cl	806°	Cu Cl	422°
K Cl	776°	Ag Cl	455°
Rb Cl	716°	Tl Cl	429°

Di tutti questi sali solamente il cloruro di cesio ha un punto di trasformazione a 450°.

Delle ventotto coppie possibili tra questi otto cloruri undici e, come si è visto, precisamente quelle tra i cloruri alcalini, vennero studiate da Kurnakow, Zemczuzny e Rambach (lochi citati) inoltre Zemczuzny [1] studiò pure il sistema cloruro potassico-cloruro d'argento; tutte le altre vennero studiate da me od in collaborazione con P. C. Aureggi e G. Scarpa.

Nelle tabelle seguenti le durate dei vari arresti si riferiscono sempre ad una massa di dieci grammi di miscela.

1. *Il sistema* Li Cl - Cu Cl

Si hanno due specie diverse di cristalli misti, una più ricca in cloruro di litio, e una più ricca in cloruro rameoso. La lacuna di miscibilità allo stato solido va da 25 a 55 mol. % di Cu Cl, l'arresto che le spetta giace a 424° e si annulla a 25 e 62 mol. % avendo il suo massimo di durata a 55 mol. %.

I cristalli misti ricchi in cloruro rameoso presentano un minimo che giace circa a 80 mol. % di cloruro rameoso.

Un caso identico venne per la prima volta ottenuto, per miscela di sali, da G. Bruni e D. Meneghini [2] nel sistema nitrato-nitrico sodico. Non fu possibile cogliere con esattezza la fine di cristallizzazione dei cristalli misti oltre il minimo, cioè assai ricchi in cloruro rameoso; quindi nella seguente tabella e nella figura 1.ª sono dati solamente i loro inizi di cristallizzazione.

(1) Zeit. f. an. Ch., **57**, 267, (1908).

(2) Gazz. Chim. Ital., **40**, 1, pag. 682, e Zeit. f. anorg. Chemie, **64**, 1909, 193.

TABELLA 1ª.

Mol. % CuCl	Inizio della cristallizz.	2° arresto	Fine della cristallizz.	Durate in secondi del 2° arresto
0	602°	—	—	—
10	573	—	560°	—
20	546	—	510	—
30	512	424°	—	20"
40	472	425	—	40
50	450	425	—	60
55	440	424	—	80
60	428	423	412	20
65	420	—	409	—
70	415	—	409	—
75	413	—	409	—
80	408	—	—	—
85	409	—	—	—
90	417	—	—	—
95	417	—	—	—
100	422	—	—	—

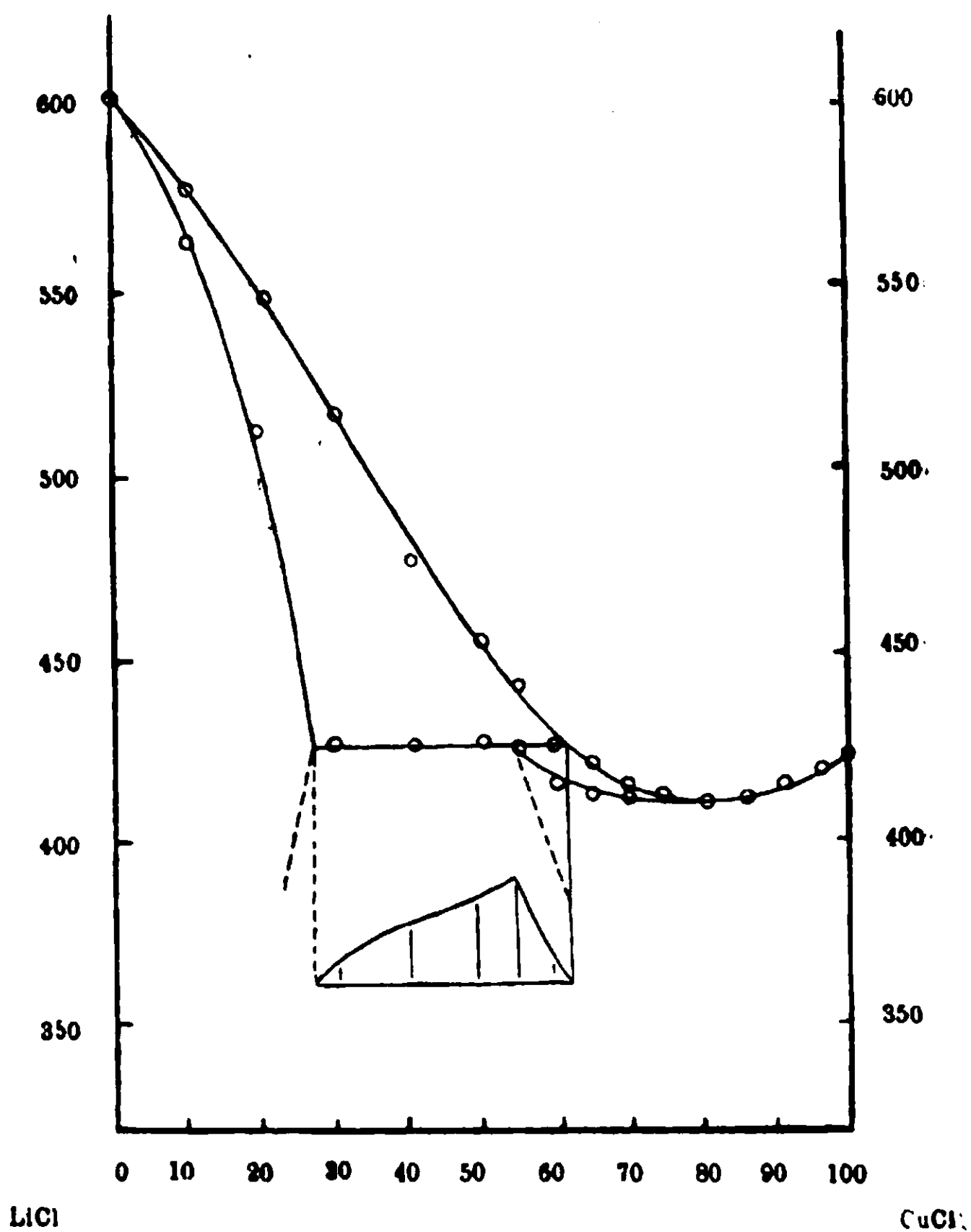



Fig. 1. — Cloruro di litio e cloruro rameoso.

2. *Il sistema* Li Cl- Ag Cl.

I punti di solidificazione delle varie miscele sono intermedi a quelli dei componenti. Alla concentrazione di 73 circa mol. % di Ag Cl si ha nella curva di cristallizzazione primaria un debole gomito e le miscele da oltre 12 a 73 mol. % di Ag Cl dànno, oltre all'arresto di prima cristallizzazione, un arresto a 469° che ha il suo massimo di durata a 50 mol. % di Ag Cl, e che si rende nullo rispettivamente a 12 e a 73 mol. %; inoltre si ha da 50 a 73 mol. % un intervallo di cristallizzazione, che ha il suo punto di partenza al punto a 469°.

In definitiva si ha il tipo IV di Roozeboom.

TABELLA 2ª.

Mol. % AgCl	Inizio della cristallizz.	2° arresto	Fine della cristallizz.	Durata del 2° arresto
0	602°	—	—	—
10	580	—	548°	—
20	565	468	—	—
30	540	469	—	30′
40	526	468	—	50
50	510	469	—	80
60	493	469	—	60
65	480	468	460	40
70	474	468	459	20
75	466	—	457	—
80	461	—	456	—
85	460	—	456	—
90	459	—	456	—
95	457	—	454	—
100	455	—	—	—

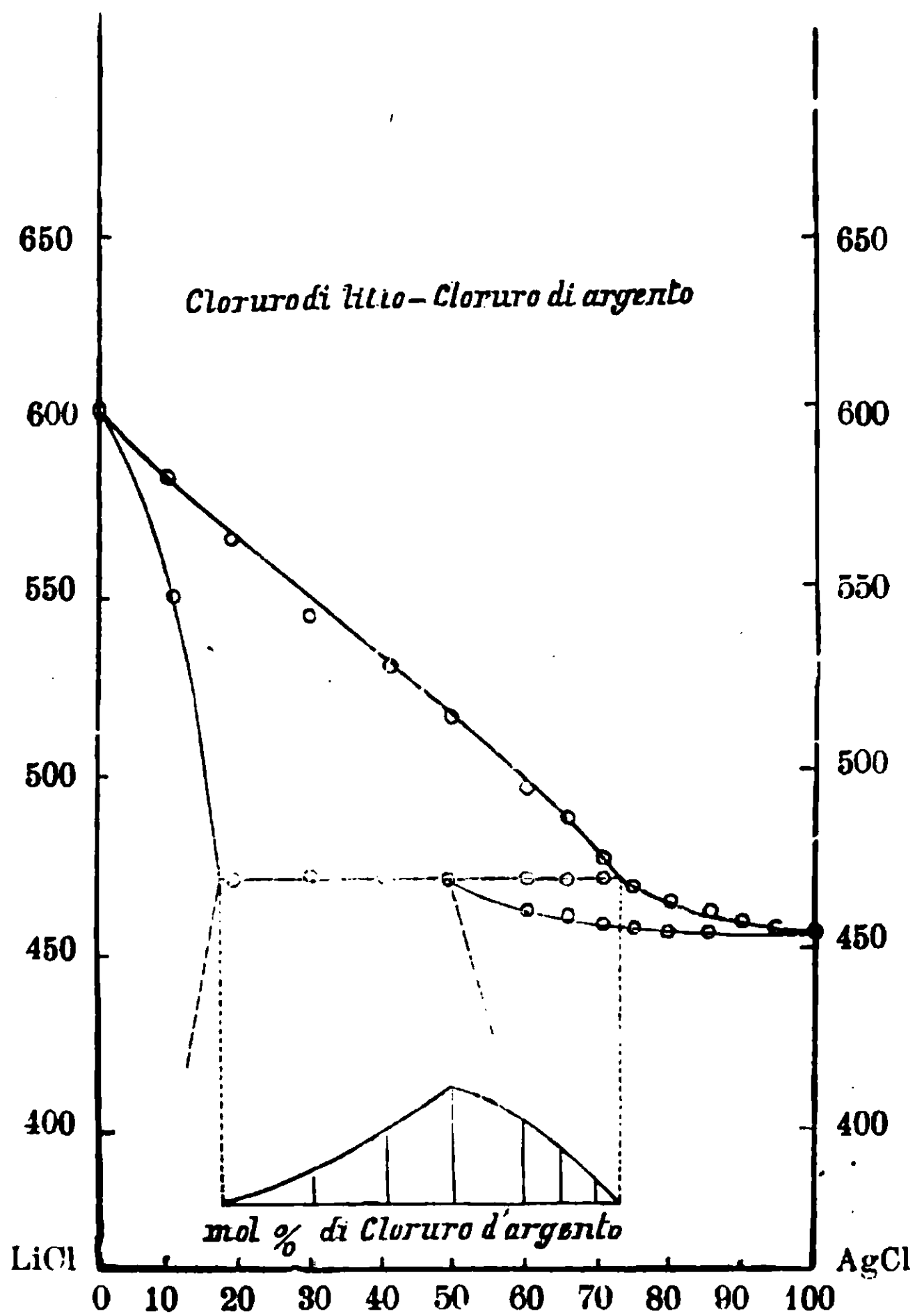



Fig. 2

3. *Il sistema* Li Cl-Tl Cl.

I due componenti sono completamente miscibili allo stato liquido ma, come si può rilevare dalle durate eutettiche, non danno soluzioni solide in rapporti apprezzabili.

TABELLA 3.

Mol. % di TlCl	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature eutettiche	Durate in secondi
0	602°	—	—
5	583	343°	25″
10	557	349	30
20	520	343	50
30	480	342	90
40	440	342	100
50	397	342	130
60	350	342	130
70	373	345	90
90	410	340	30
95	420	340	—
100	429	—	—

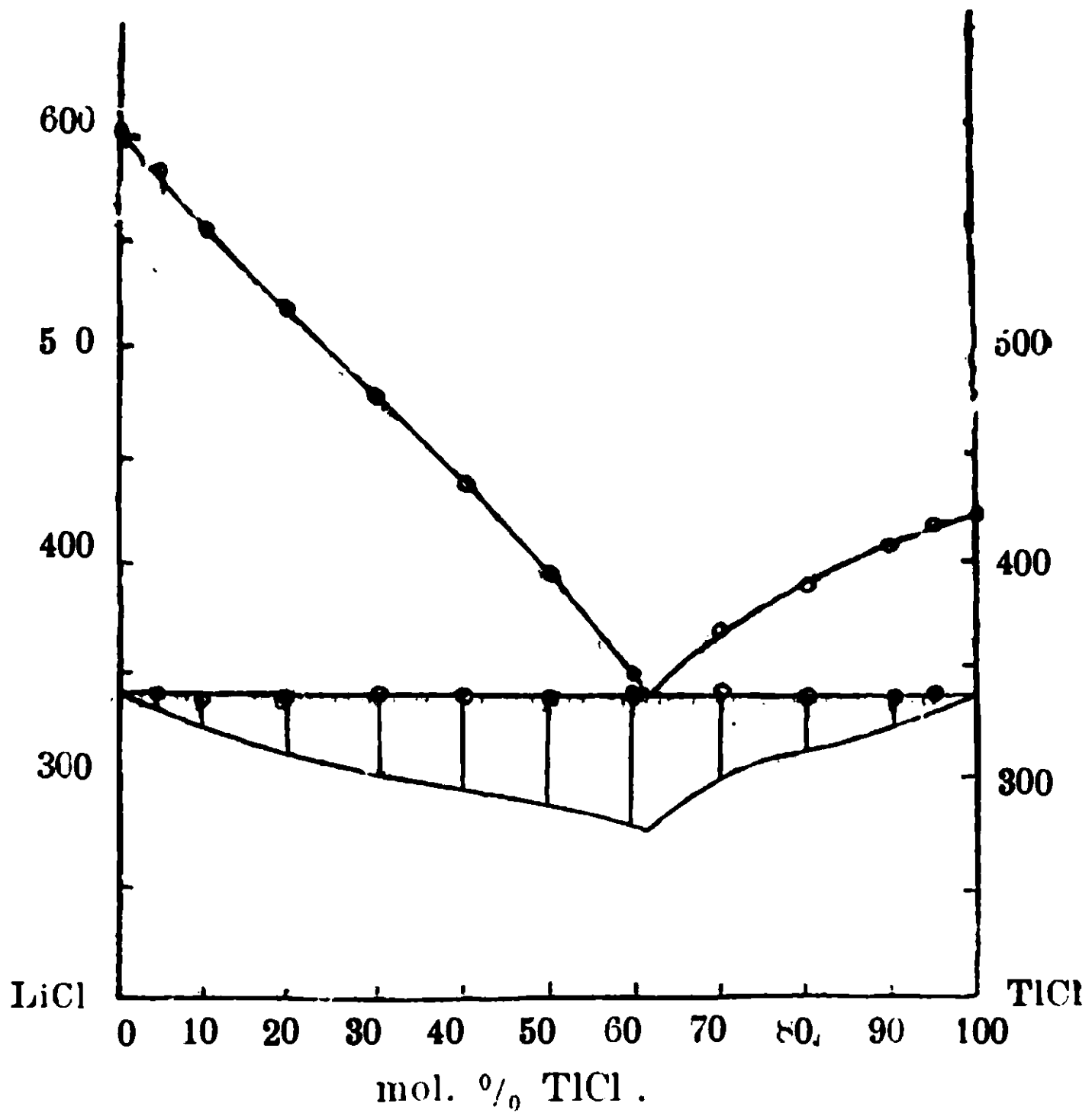



Fig. 3. — Cloruro di litio e cloruro talloso.

4. — *Il sistema* Na Cl — Cu Cl.

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro sodico ad un punto eutettico a 75 mol. % di Cu Cl, per risalire direttamente al punto di solidificazione del cloruro rameoso.

Le durate di arresto eutettico si annullano rispettivamente a 12 e a 88 mol. % di Cu Cl, concentrazioni che possono essere assunte come limiti di miscibilità allo stato solido dei due componenti,

Le miscele che depositano cristalli misti ricchi in cloruro rameoso hanno intervalli di cristallizzazione ben netti: la miscela a 90 mol. % di Cu Cl cristallizza nell'intervallo di 22 gradi, e quella al 95 nell'intervallo di 20 gradi; non fu possibile cogliere il termine di cristallizzazione dei cristalli misti ricchi in cloruro sodico.

TABELLA 4.

Mol. % di CuCl	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature d'arresto eutettico	Durata in secondi
0,00	806	—	—
10,00	772	—	—
20,00	736	320	—
30,00	674	318	60
40,00	610	318	80
50,00	555	317	90
60,00	460	316	110
65,00	416	314	150
70,00	473	314	200
75,00	eut.	314	230
77.50	?	316	110
80,00	334	316	60
85,00	360	316	—
90,00	374-352	—	—
95,00	390-370	—	—
100,00	422	—	—

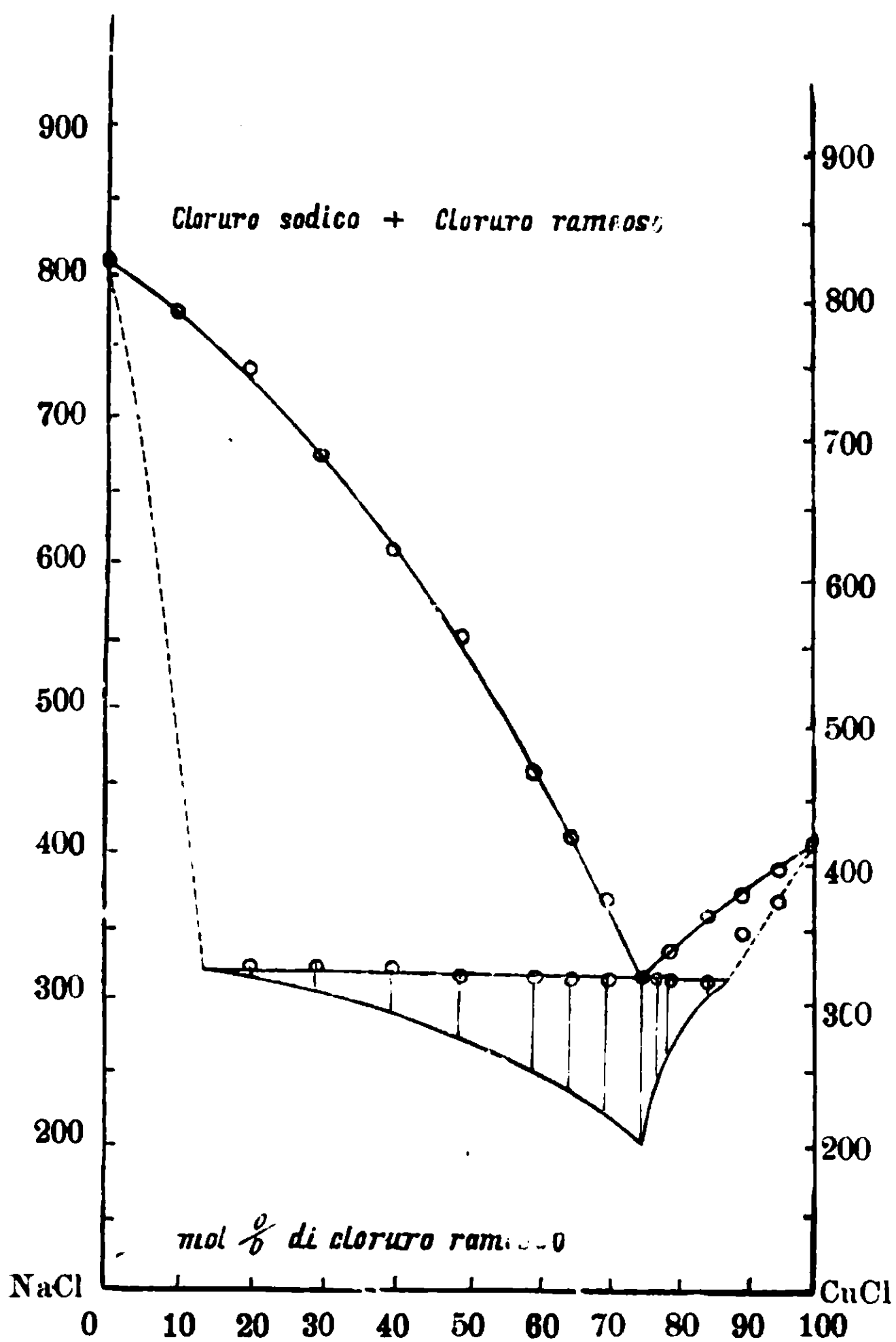



Fig. 4.

5. — *Il sistema* Na Cl-Ag Cl.

Le temperature di cristallizzazione delle miscele fuse dei due componenti stanno tra i loro punti di solidificazione originando una serie continua di cristalli misti il cui intervallo di cristallizzazione è assai largo. L'andamento delle curve relative è mostrato dalla figura 5ª

TABELLA 5ª.

Mol. °/₀ AgCl	Inizio della cristallizz.	Fine della cristallizz.	Intervallo in gradi
0	806°	—	—
10	770	730°	40°
20	748	580	68
30	708	640	68
40	670	580	90
50	640	520	120
60	610	490	120
65	580	482	98
70	565	476	89
75	530	470	60
80	520	465	55
85	505	461	44
90	490	460	30
95	470	457	13
100	455	—	—

Mol. °/₀ di AgCl

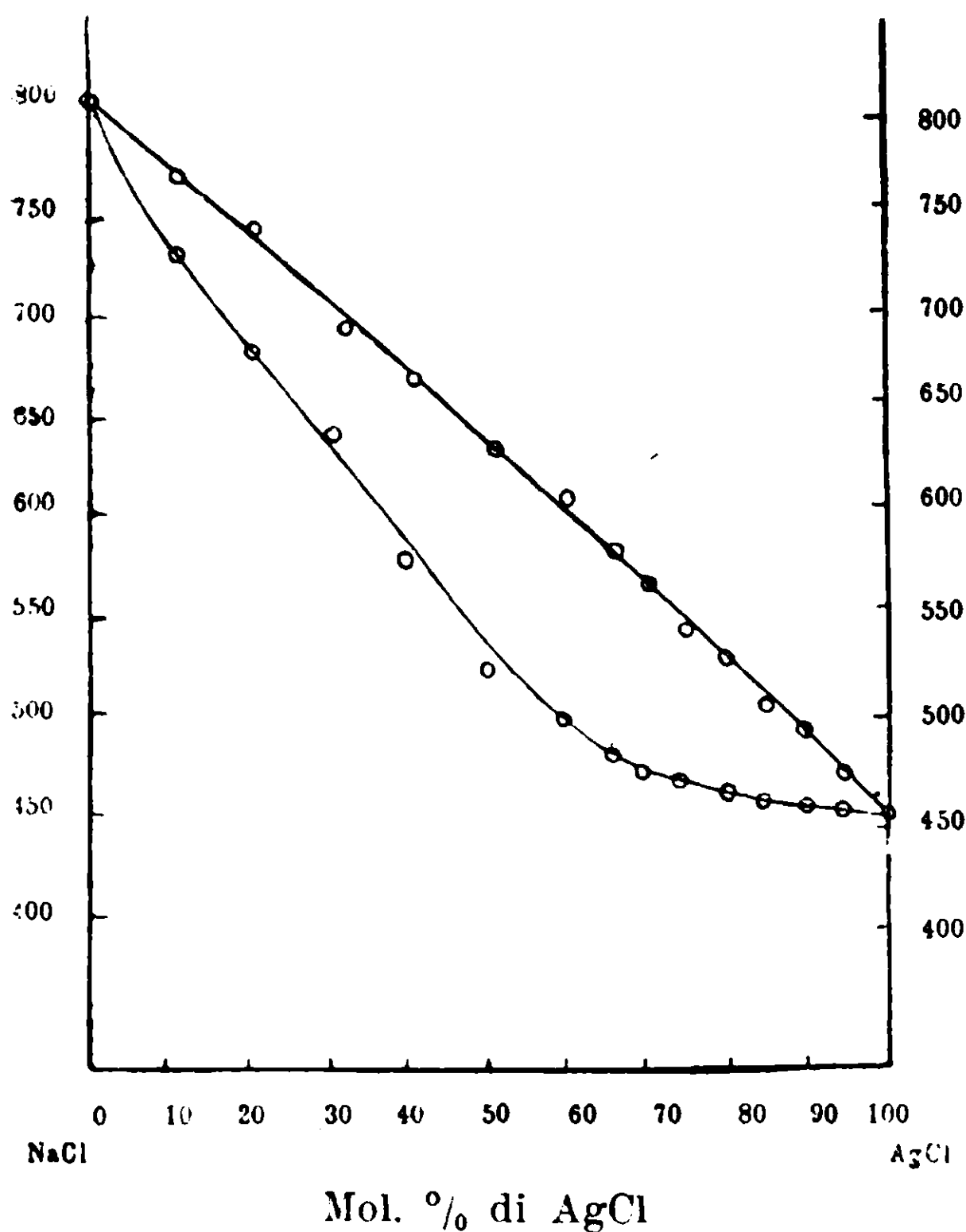



Fig. 5. — Cloruro sodico e cloruro d'argento.

Notevole è il fatto che le miscele di nitrato di argento e di sodio [1] dànno due specie di cristalli misti.

6. — *Il sistema* Na Cl - Tl Cl.

La cristallizzazione primaria si nota con deboli rallentamenti nelle curve di raffreddamento, così pure gli arresti spettanti alla cristallizzazione eutettica non sono sempre regolari nè proporzionali; tuttavia è da ritenersi, dalle durate eutettiche a 10 e 90 mol. $^0/_0$ di cloruro talloso, che i due componenti non siano miscibili allo stato solido. La miscela eutettica giace circa a 85 mol. $^0/_0$ di Tl Cl. (Tabella 6ª, fig. 6ª)

TABELLA 6ª

Mol. $^0/_0$ di TlCl	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature eutettiche	Durate in secondi
0	806°	—	—
10	770	410°	30″
25	711	410	—
40	667	412	50
50	650	415	—
65	570	412	60
70	530	414	—
80	490	412	70
80	430	—	—
85	—	412	100
90	423	412	50
100	429	—	—

(1) D. U. Hissink, Zeit. f. phys. Chem. 32, 1900, 537.

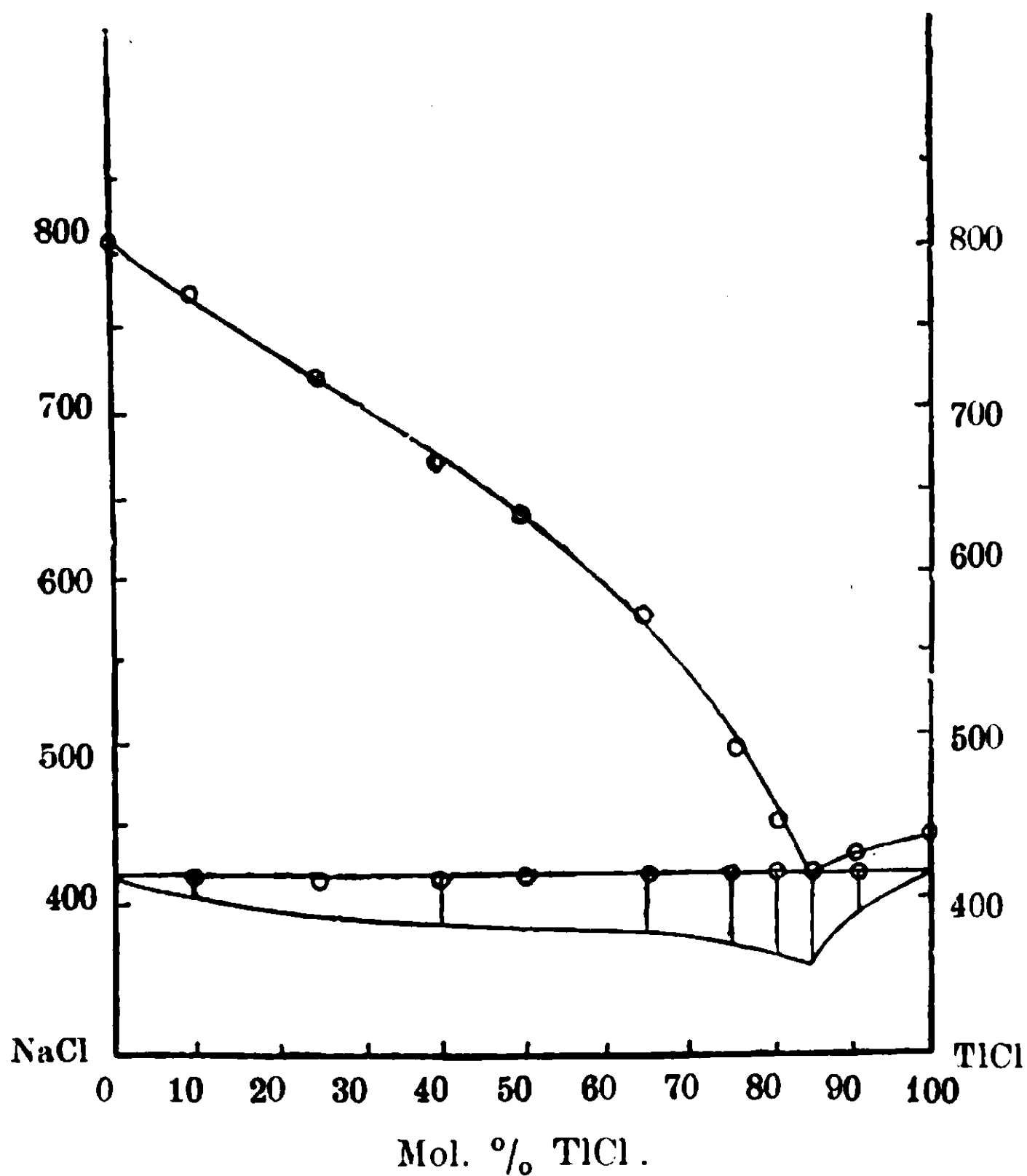



Fig. 6. — Cloruro sodico e cloruro talloso.

7. — *Il sistema* K Cl — Cu Cl.

La curva di cristallizzazione primaria scende dal punto di solidificazione del cloruro potassico fino a 54 mol. % di Cu Cl e a 224° ove si nota un evidente gomito, per ridiscendere fino ad un punto eutettico a 67 mol. % e a 136° per risalire direttamente al punto di solidificazione del cloruro rameoso.

TABELLA 7a

Mol. % di CuCl	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature del 1° arresto	Durato in secondi	Temperature d'arresto eutettico	Durate in secondi
0,00	776	—	—	—	—
10,00	734	217	20	130	—
20,00	671	219	40	134	30
30,00	583	220	50	135	70
33,40	555	224	80	139	100
40.00	485	225	60	137	130
45,00	426	221	40	135	150
50,00	355	226	30	137	170
55,00	220	—	—	135	180
57.50	218	—	—	136	200
60,00	200	—	—	137	230
65,00	180	—	—	136	300
70,00	170	—	—	136	180
75,00	232	—	—	136	160
80,00	274	—	—	134	110
90,00	362	—	—	135	80
95,00	394	—	—	130	20
100,00	422	—	—	—	—

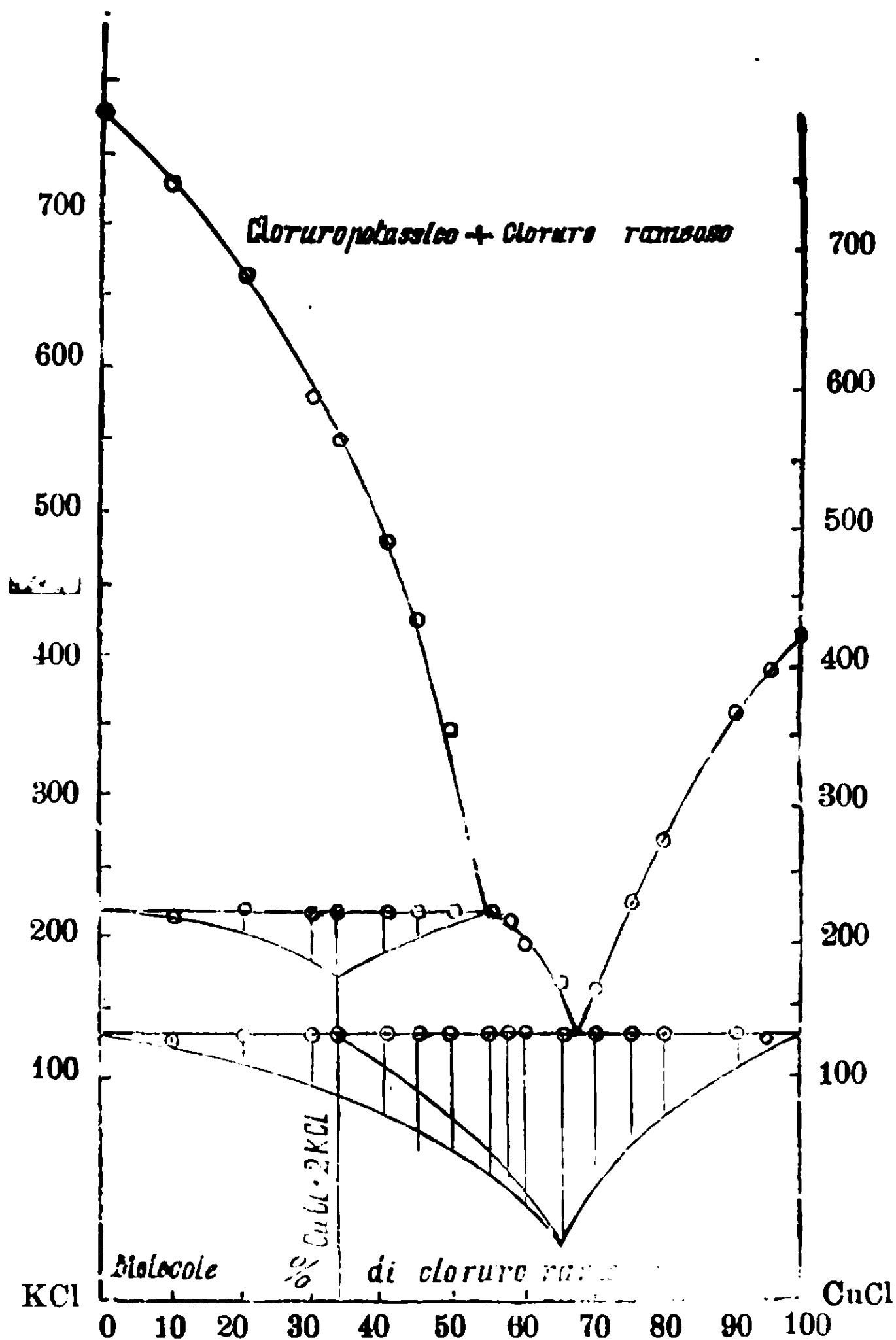



Fig. 7.

Per tutte le miscele fino a 54 mol. % di Cu Cl si nota, nelle curve di raffreddamento, un punto di arresto a 224° che ha il massimo di durata a 33.4 mol. % di Cu Ci, e si annulla al cloruro potassico puro e a 54 mol. % di Cu Cl. Viene così ad essere accertata l'esistenza di un composto corrispondente alla formola CuCl . 2 KCl, decomponibile per fusione, e che ha la sua temperatura di formazione a 224°.

L'arresto eutettico CuCl — CuCl . 2KCl si nota a concentrazione in KCl di molto superiori alla composizione del sale doppio, anzi

fino alle più forti concentrazioni in cloruro potassico: è anche questo un caso anormale spiegato da Tamman [1] e già trovato in un lavoro precedente nel sistema ioduro di piombo-fluoruro di piombo in cui la reazione che dà luogo al composto non avviene completamente durante il tempo in cui avviene il raffreddamento. D'altra parte le durate di arresto eutettico si annullano al cloruro rameoso, cioè tanto CuCl, quanto KCl si depositano puri delle miscele fuse.

8. *Il sistema* KCl-TlCl.

L'inizio di cristallizzazione di tutte le miscele esperimentate sta fra i punti di solidificazione dei due componenti: si ha formazione di cristalli misti di una sola specie; i componenti sono miscibili in ogni rapporto tanto allo stato liquido quanto allo stato solido. Si potè cogliere con sicurezza la fine di cristallizzazione soltanto dei cristalli misti ricchi in cloruro talloso, che come si vede alla fig. 8ª coincide per le miscele a 80 e 90 mol. % di TlCl col punto di solidificazione del cloruro talloso stesso (Tabella 8ª, fig. 8ª).

TABELLA 8ª.

Mol. % di TlCl	Inizio della cristallizz.	Fine della cristallizz.	Intervallo in gradi
0	776°	—	—
10	742	—	—
20	712	—	—
40	654	—	—
50	616	—	—
60	582	—	—
70	535	—	—
75	525	—	—
80	490	429°	51°
90	470	430	40
100	429	—	—

(1) G. Tammann. Zeit. f. anorg. Chem. 45. 1905. 24.

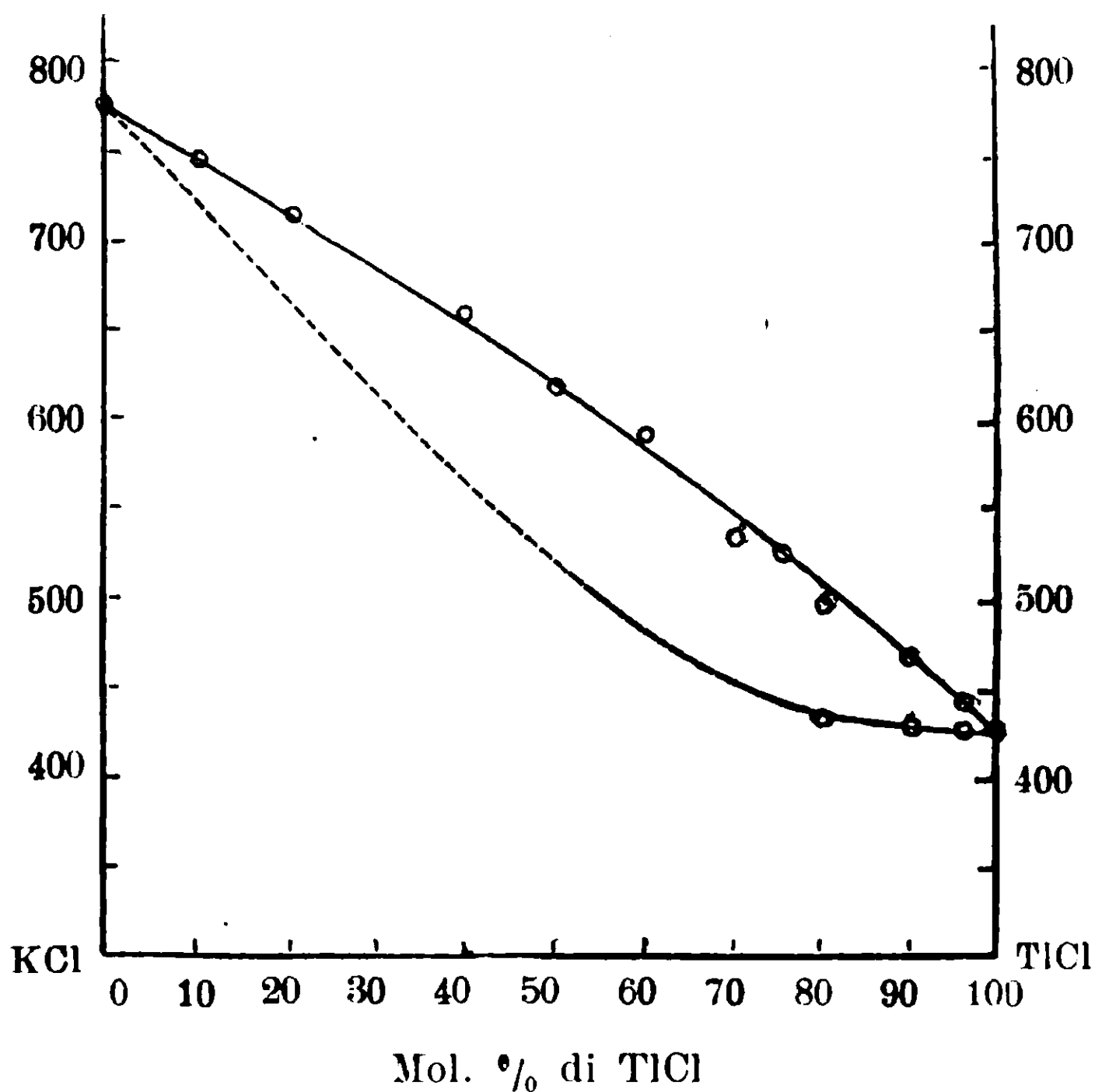



Fig. 8. - Cloruro potassico e cloruro talloso.

9. *Il sistema* RbCl-CuCl.

Il diagramma di solidificazione risulta abbastanza complicato. dal punto di solificazione del cloruro di rubidio puro (716°) la curva Di cristallizzazione primaria discende sino a circa 252° e a 51 mol. $^0/_0$ di CuCl ove notasi un evidente gomito, per discendere ulteriormente sino a circa 190° e a 60 mol. $^0/_0$ di cloruro rameoso ove si nota un nuovo gomito; finalmente la curva di cristallizzazione primaria discende ad un punto eutettico a 150° e a 68 mol. $^0/_0$ di CuCl, per risalire infine direttamente al punto di solidificazione del cloruro rameoso puro (422°).

Le curve di raffreddamento delle miscele da 0 a 51 mol. $^0/_0$ di CuCl presentano, oltre all'inizio di cristallizzazione, un punto di arresto a temperature variabili da 232° a 260°, le cui durate non sono esattamente calcolabili, ma sono massime a 30, 33.3, 35 mol. $^0/_0$ di CuCl. Le curve di raffreddamento delle miscele da 20 a 60 mol. $^0/_0$ presentano inoltre un nuovo arresto a temperature variabili da 180° a 190°, il cui massimo di durata sta fra 53 e 60 mol. $^0/_0$; quelle delle miscele da 60 a 100 mol. $^0/_0$ presentano oltre all'inizio di cristallizzazione solamente l'arresto eutettico a 150°, che si nota anche

a concentrazioni molto inferiori di 60 mol. $^0/_0$ di CuCl. Inoltre le curve di raffreddamento delle miscele a 20, 30, 33.3,35.40 presentano un netto punto d'arresto a 105°, cosicchè per certe concentrazioni, p. es. 40 mol. $^0/_0$ di CuCl, la curva di raffreddamento corrispondente presenta, oltre all'inizio di cristallizzazione, altri quattro punti di arresto.

Le temperature di arresto tanto a 250° quanto a 190° non possono corrispondere che alla formazione di due composti decomponibili per fusione, essendo da escludersi che l'arresto a 190° spetti ad una trasformazione allo stato solido del composto che si forma a 250°. per il fatto che mentre per quest'ultimo le durate di arresto sono massime per miscele da 20 a 40 mol. $^0/_0$ di Cu Cl, per il punto di arresto a 190° sono massime tra il 40 e 60 mol $^0/_0$ di Cu Cl. L'arresto a 105° che si nota nelle curve di raffreddamento di alcune miscele (la miscela eutettica ha la sua temperatura di solidificazione a 150°) spetta certamente ad una trasformazione allo stato solido del composto che ha la sua temperatura di formazione a 250°, essendochè già per miscele a 50 mol $^0/_0$ di Cu Cl detto arresto non è più visibile.

TABELLA 9ª.

Mol. $^0/_0$ di CuCl	Temper. di cristalliz. primaria	Primo arresto	Durate in secondi	Secondo arresto	Durate in secondo	Arresto eutett.	Durate in secondi	Temper. di trasformazione 2RbCl . .CuCl
0	716°	—	—	—	—	—	—	—
5	694	232°	—	—	—	—	—	—
10	668	237	—	—	—	—	—	—
20	605	243	50″	192°	—	—	—	106°
30	527	255	80	183	50	—	—	105
33,3	485	250	80	190	80	148°	—	105
35	470	250	80	186	60	—	—	104
40	412	260	40	192	90	150	—	105
45	300	220	60	185	110	—	—	104
50	274	248	20	190	170	—	—	—
53	220	—	—	180	120	150	—	—
55	210	—	—	183	160	—	—	—
58	200	—	—	180	250	148	—	—
60	180	—	—	180	250	147	80″	—
63	172	—	—	—	—	150	100	—
65	?	—	—	—	—	149	250	—
68	eutettico	—	—	—	—	150	380	—
70	180	—	—	—	—	148	250	—
75	210	—	—	—	—	150	200	—
80	278	—	—	—	—	150	160	—
90	370	—	—	—	—	145	100	—
100	422	—	—	—	—	—	—	—

Mol. % CuCl

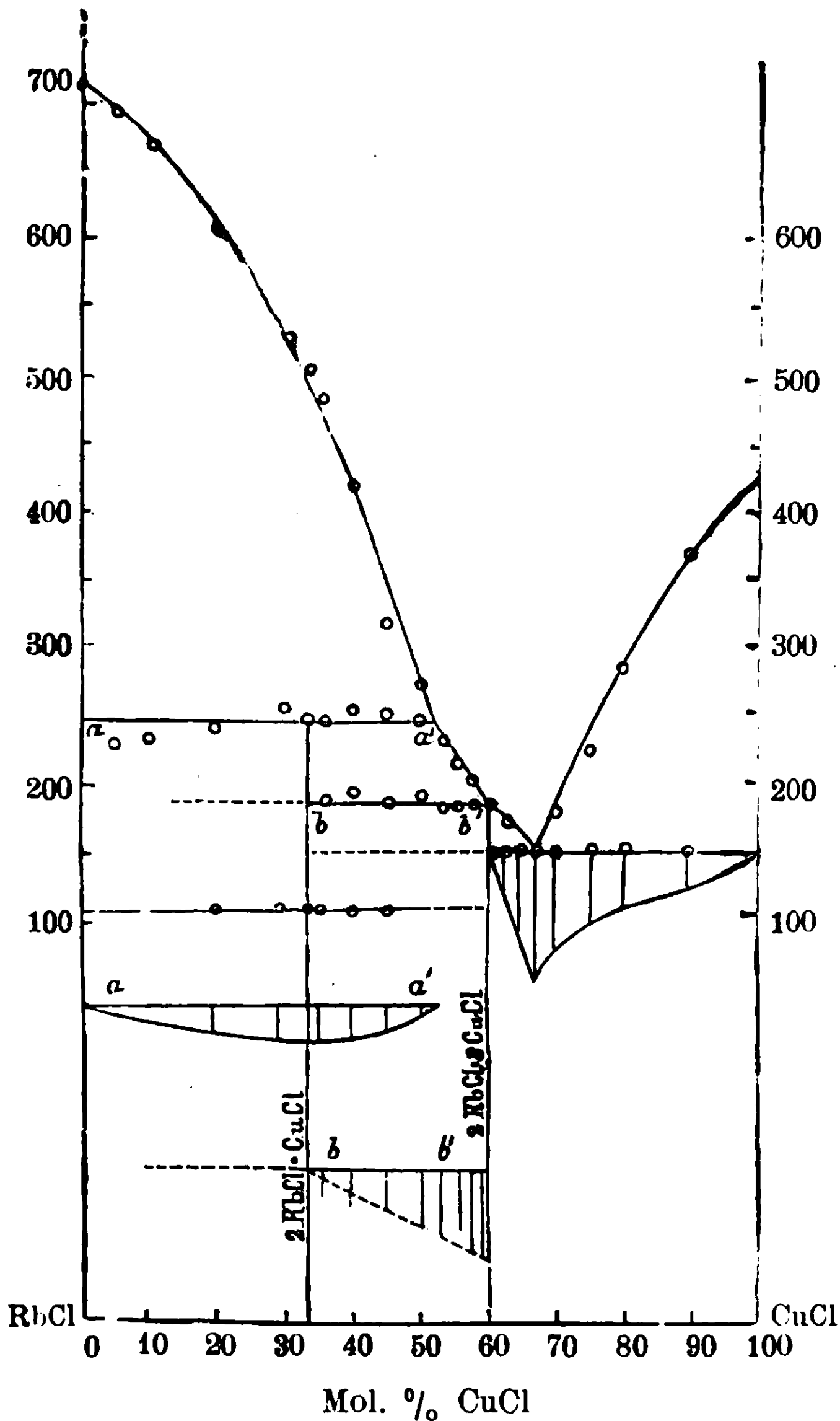



Fig. 9. — Cloruro di rubidio e cloruro rameoso.

In quanto poi alla composizione esatta dei due composti che si formano, sono da farsi alcune considerazioni. Un calcolo esatto delle durate dei loro punti di arresto non è possibile per la difficoltà di avere letture esatte; nè lo scomparire dell'arresto eutettico può essere di schiarimento, nè da esso si può dedurre alcuna conclusione, per il fatto che l'arresto stesso a volte apparisce a concentrazioni elevatissime in cloruro di rubidio, certamente di molto superiori a

quella che gli spetterebbe, per il noto caso anomale studiato da Tammann [1], nel quale la reazione che dà origine al composto non avviene completamente, e la parte di miscela ancor fusa cristallizza alla temperatura eutettica.

Nel diagramma per semplificazione le durate degli arresti a 250° e a 190° sono state portate in segmenti proporzionali ai tempi e perpendicolari alle orizzontali $a\,a'$, e $b\,b'$. Nor sono riportate le durate d'arresto a 105° e di questo son segnati con circoletto solo i punti di durata massima e questi riuniti con una retta continua; con tratteggiata per quelle concentrazioni alle quali si ha brevissima durata o l'arresto non appare addirittura. Con linea tratteggiata sono pure riuniti i punti che appariscono anormalmente, dato che ai composti che si formano spetti la composizione che verrà in seguito stabilita.

Per analogia cogli altri composti già noti, che i cloruri dei metalli alcalini del gruppo del potassio danno col cloruro rameoso, non si può trarre alcuna deduzione, essendo che mentre per il cloruro di potassio ne è noto un solo (2KCl . CuCl) trovato da soluzione acquosa dei componenti da Mitscherlich [2] e confermato per via termica da me, da Poma e Gabbi [3] e da De Cesaris [4]; per il cloruro di cesio ne furono trovati, per via umida, due ma diversi entrambi da quello del cloruro potassico e cioè 3CsCl . 2CuCl e CsCl . 2CuCl [5].

Poichè pel sistema KCl - CuCl si era avuto buon accordo fra i risultati dell'analisi termica e quelli della preparazione da soluzioni, noi abbiamo voluto seguire quest'ultimo metodo anche pel presente sistema.

Il modo di preparazione da noi seguito è simile a quello usato da Wells (loco cit.) per i composti tra cloruro di cesio e cloruro rameoso. Ad una soluzione di cloruro di rubidio, acida per acido cloridrico venne aggiunto cloruro rameoso e rame metallico per impedire il passaggio a sale rameico. Se la soluzione contiene eccesso di cloruro di rubidio, dopo completa dissoluzione del cloruro rameoso a caldo, per raffreddamento si depositano dei bianchissimi aghi, lunghi talvolta qualche centimetro. Fuori dell'acqua madre ed in presenza di umi-

(1) Zeit. f. an. Ch., **45**, **24** (1905).
(2) Ann. de Chim. et Phys., **72**, 384 (1830).
(3) Id., ibid., **464** (1911).
(4) Id., ibid., 597 (1911).
(5) Wells-Zeitschr. f. an. Ch., **5**, 304 (1894).

dità, questi cristalli divengono giallicci e poi assumono una tinta nettamente verde; l'acqua li decompone dando un residuo polverulento di cloruro rameoso. Tuttavia estratti dall'acqua madre e rapidamente asciugati tra carta assorbente, essi sono perfettamente stabili. La loro formazione è legata da limiti molto larghi di concentrazione della soluzione in cloruro di rubidio.

Analizzati tre campioni separatamente preparati, essi diedero i seguenti risultati:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	2RbCl . CuCl
Cu %	18.65	18.54	18.59	18.65
Rb	—	50.15	49.85	50.14
Cl	—	31.4	—	31.21
				100.00

Le percentuali trovate corrispondono perfettamente a quelle calcolate per 2RbCl . CuCl; dai risultati ottenuti si vede chiaramente che il composto cristallizza senza acqua di cristallizzazione.

Se la concentrazione della soluzione è assai forte in cloruro rameoso, questo si deposita per primo in cristalli duri e bianchi, ma aumentando la concentrazione in cloruro di rubidio si ottengono scagliette grigiastre decomponibilissime, i cui limiti di deposizione sono abbastanza ristretti, e che sottoposte all'analisi diedero i seguenti risultati:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	2RbCl . CuCl
Cu %	35.60	35.70	35.22	35.39
Rb	—	31.25	32.10	31.71
Cl	—	32.78	—	32.90
				100.00

Come si vede anche in questo caso il composto cristallizza senz'acqua di cristallizzazione; la sua composizione è 2RbCl . 3CuCl. Di questo tipo è noto un composto tra cloruro ammonico e cloruro rameoso 2 NH_4Cl . 3CuCl.

Ammettendo ora che tali composti si formino anche per fusione dei componenti e riportando nel diagramma di solidificazione queste

percentuali, l'arresto a 250° spetterebbe al Composto $2RbCl . CuCl$ analogo al composto $2KCl . CuCl$, quello a 190° al composto $2RbCl . CuCl$ che viene cosi ad essere decomponibile alla fusione, la cui temperatura di decomposizione coincide col massimo che gli spetterebbe, e finalmente l'arresto a 105° si deve ad una trasformazione allo stato solido del composto $2RbCl . CuCl$.

10. *Il sistema* RbCl — AgCl.

Il sistema è analogo a quello già sperimentato per i cloruri di argento e potassio. I due componenti danno un semplice eutettico che giace a 60 mol. % di cloruro di argento e a 253°.

TABELLA 10ª

Mol. % di AgCl	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature eutettiche	Durate in secondi
0	716°	—	—
10	678	253°	50″
20	268	253	80
30	560	253	100
40	478	253	120
50	365	253	160
60	eut	252	230
70	350	252	180
80	378	253	80
90	415	253	30
95	433	251	20
100	455	—	—

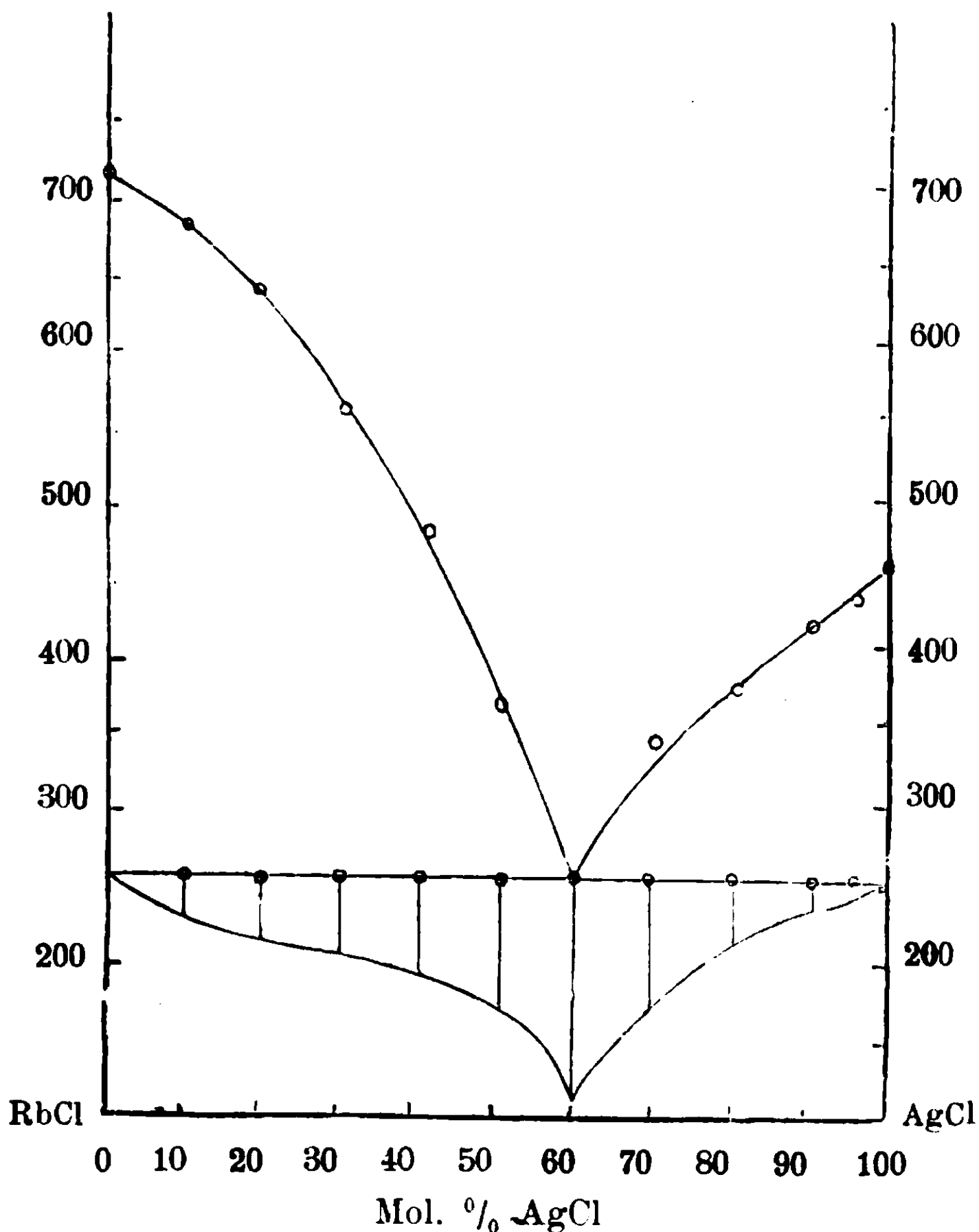



Fig. 10. — Cloruro di rubidio e cloruro d'argento.

Come pel sistema di cloruro potassico-cloruro d'argento i complessi che indubbiamente esistono tra cloruro d'argento ed i cloruri alcalini, come lo dimostrano misure di solubilità ([1]) e l'esistenza di un composto 2CsCl — AgCl ([2]), non sono rivelabili per via termica anche pel sistema cloruro di rubidio-cloruro d'argento.

11. *Il sistema* RbCl — TlCl.

Il diagramma che risulta è analogo a quello ottenuto da Hüttner e Tammann (loc. cit.) per il sistema bismuto-antimonio. L'intervallo di cristallizzazione delle miscele oltre 50 mol. % di cloruro

([1]) Abegg, Handb. d. an. Ch. II, 679; Zeit. f. an. Ch. **20**, 477, 1899.
([2]) Wells e Wheeler, Zeit. f. an. Ch. **2**, 301, 1892.

talloso arriva al punto di solidificazione del cloruro talloso e assai probabilmente alla fine di cristallizzazione si deposita cloruro talloso puro. Veri arresti a 429° non si ebbero per nessuna miscela ; così assai probabilmente si è in presenza di uno di quei casi, nei quali variando la velocità di raffreddamento, la curva che segna la fine di cristallizzazione può allontanarsi od avvicinarsi alla curva che segna l'inizio di cristallizzazione, e cioè diminuendo la velocità di raffreddamento aumentano i cristalli misti di composizione media come appunto nel sistema bismuto-antimonio.

TABELLA 11ª

Mo. % di TlCl	Inizio della cristallizz.	Fine della cristallizz.	Intervallo in gradi
0	716°	—	—
10	684	—	—
20	660	—	—
30	636	—	—
40	605	505°	100°
50	559	405	109
60	622	450	—
70	495	430	—
75	475	429	—
80	460	429	—
90	438	429	—
95	432	429	—
100	429	—	—

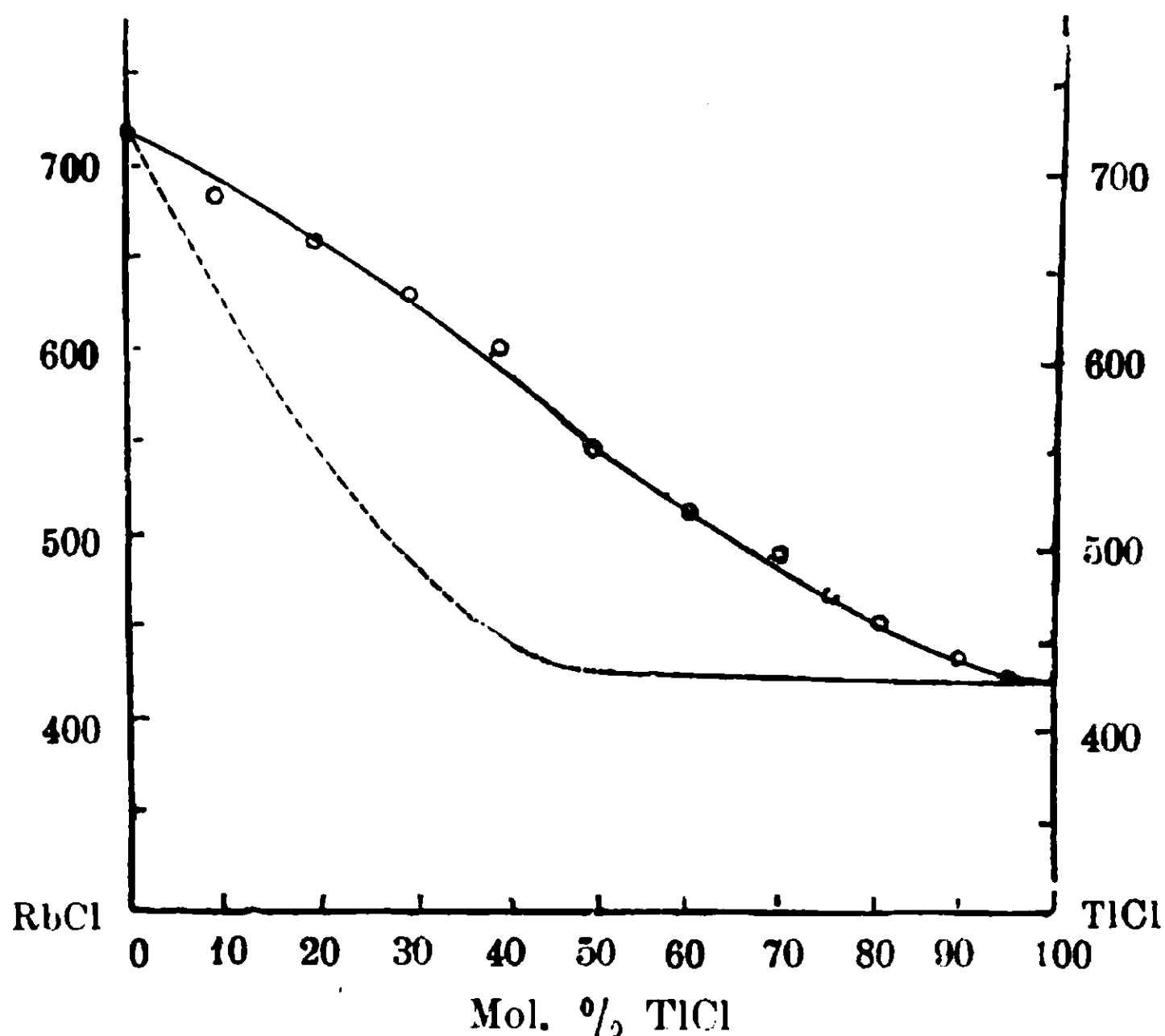



Fig. 11. — Cloruro di rubidio e cloruro talloso.

12. *Il sistema* CsCl — CuCl.

La tendenza a combinarsi dei cloruri alcalini del sottogruppo del potassio col cloruro rameoso pare aumentare dal potassio agli omologhi superiori, cosicchè, mentre per il cloruro potassico è noto un solo composto preparato da soluzioni acquose dei componenti, e confermato dall'analisi termica, per il cloruro di rubidio ne esistono due studiati da uno di noi, tanto per via umida, quanto coll'analisi termica. È da notarsi che questi composti complessi cristallizzano dalle loro soluzioni acquose allo stato anidro.

Del cloruro di cesio col cloruro rameoso vennero dal Wells [1] isolati da soluzioni acquose tre composti diversi: due anidri, CsCl.2CuCl; 3CsCl.2CuCl, e uno idrato $3CsCl.CuCl.2H_2O$.

Dal punto di solidificazione del cloruro di cesio la curva di cristallizzazione primaria discende sino alla temperatura di trasformazione (450°) a circa 30 mol. °/₀ di CuCl, ove si nota un evidente gomito; indi scende a circa 320° e a 42 mol. °/₀ di CuCl ove si nota un nuovo gomito. Di poi discende ad un punto eutettico a 236°, per risalire ad un punto massimo a circa 274° e a 66,6 mol. °/₀ di

([1]) Zeit. f. an 5, 306, 1894.

CuCl. Da questo la curva ridiscende ad un secondo punto eutettico a 77 mol. di CuCl e a 215° circa, per risalire poi direttamente al punto di solidificazione del cloruro rameoso.

Il punto d'arresto dovuto alla trasformazione del cloruro di cesio si nota, nelle curve di raffreddamento delle miscele da 0 a 30 mol. °/₀ CuCl; di esso però non si possono dare le durate, che sono sempre assai lievi e non calcolabili esattamente.

Le curve di raffreddamento delle miscele da 0 a 42° mol. °/₀ di CuCl hanno un punto di arresto a 320° circa, che ha la sua durata massima a 40 mol. °/₀ di CuCl. Lo sviluppo di calore, a cui si deve questo arresto, è certamente dovuto alla formazione di un composto decomponibile per fusione; la sua composizione sarà quindi: 3 CsCl.2CuCl.

Come venne già detto, alla concentrazione di 66,6 mol. °/₀ di CuCl corrisponde um massimo nella curva di cristallizzazione primaria; la curva di raffreddamento per questa miscela mostra infatti un arresto unico a temperatura costante a 274°. Si rileva così un composto fusibile senza decoposizione e al quale spetta la formula CsCl . 2CuCl.

TABELLA 12ª

Mol. °/₀ CuCl	Temperature di cristallizz. primaria	Secondo arresto	Durata in secondi	Arresti eutettici	Durata in secondi	Punto di trasformaz. di CsCl
0,0	639°	—	?	—	—	450°
5,0	618	320°	20	—	—	452
10,0	595	322	30	—	—	449
20,0	541	320	60	—	—	—
30,0	428	318	80	—	—	—
35,0	372	320	120	—	—	—
40,0	318	318	—	—	—	—
45,0	298	—	—	234°	30	—
50,0	276	-	—	236	70	—
55,0	—	—	—	235	180	—
60,0	260	—	—	235	40	—
65,0	269	—	—	?	—	—
66,6	274	—	—	—	—	—
70,0	268	—	—	218	?	—
75,0	248	—	—	215	50	—
80,0	268	—	—	216	80	—
90,0	350	—	—	214	60	—
100,0	422	—	—	—	—	—

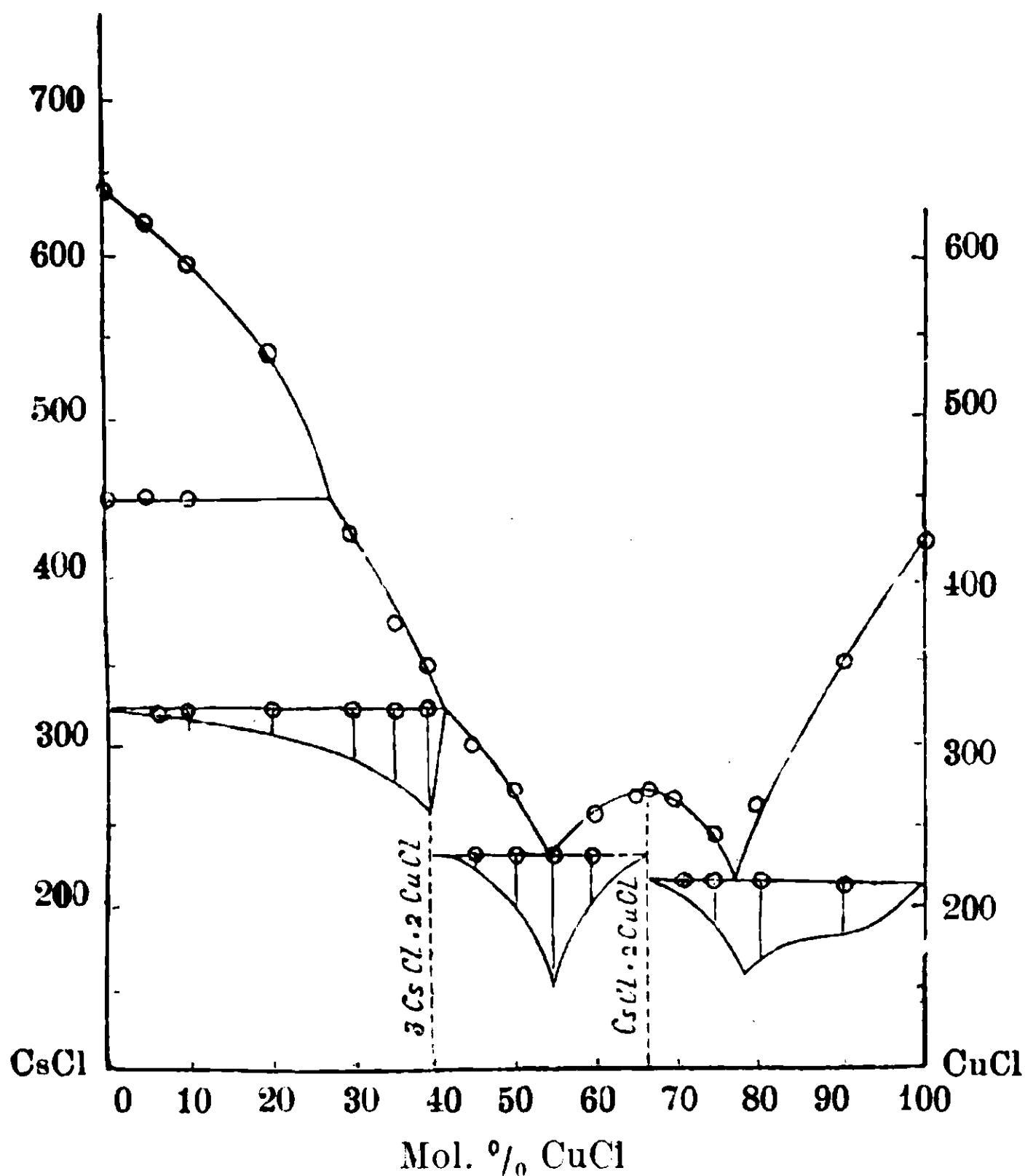



Fig. 12. — Cloruro di cesio e cloruro rameoso.

Si sono così svelati all'analisi termica i due composi anidri già preparati da Wells per via umida.

Come per i sistemi KCl + CuCl, RbCl + CuCl si ha buona concordanza tra i risultati ottenuti per via umida e quelli dell'analisi termica.

Il non formarsi ad alta temperatura del terzo composto può forse essere spiegato dal fatto che la sua esistenza è legata alla presenza delle molecole d'acqua di cristallizzazione.

13. *Il sistema* CsCl—AgCl.

Dal punto di solidificazione dal cloruro di cesio la curva di cristallizzazione primaria discende fino alla temperatura del punto di trasformazione di CsCl 30 mol. circa di cloruro d'argento; dopo il relativo gomito discende sino a 53 mol. % di AgCl e a 310° ove si nota un nuovo gomito.

TABELLA 13ª

Mol. % AgCl	Temperature di cristallizz. primaria	Secondo arresto	Durata in secondi	Arresto eutettico	Durata in secondi	Punto di trasformaz. di CsCl
0,0	639°	—	—	—	—	450°
10,0	602	305°	50″	—	—	449
20,0	250	310	70	—	—	450
30,0	473	310	100	—	—	450
33,3	430	310	150	—	—	-
40,0	396	310	150	—	—	—
50,0	320	310	160	—	—	—
55,0	307	—	—	256°	20″	—
60,0	298	—	—	260	60	—
65,0	273	—	—	258	100	—
70,0	266	-	—	258	200	—
80,0	372	—	—	256	130	—
90,0	412	—	—	249	80	—
100,0	455	—	—	—	--	—

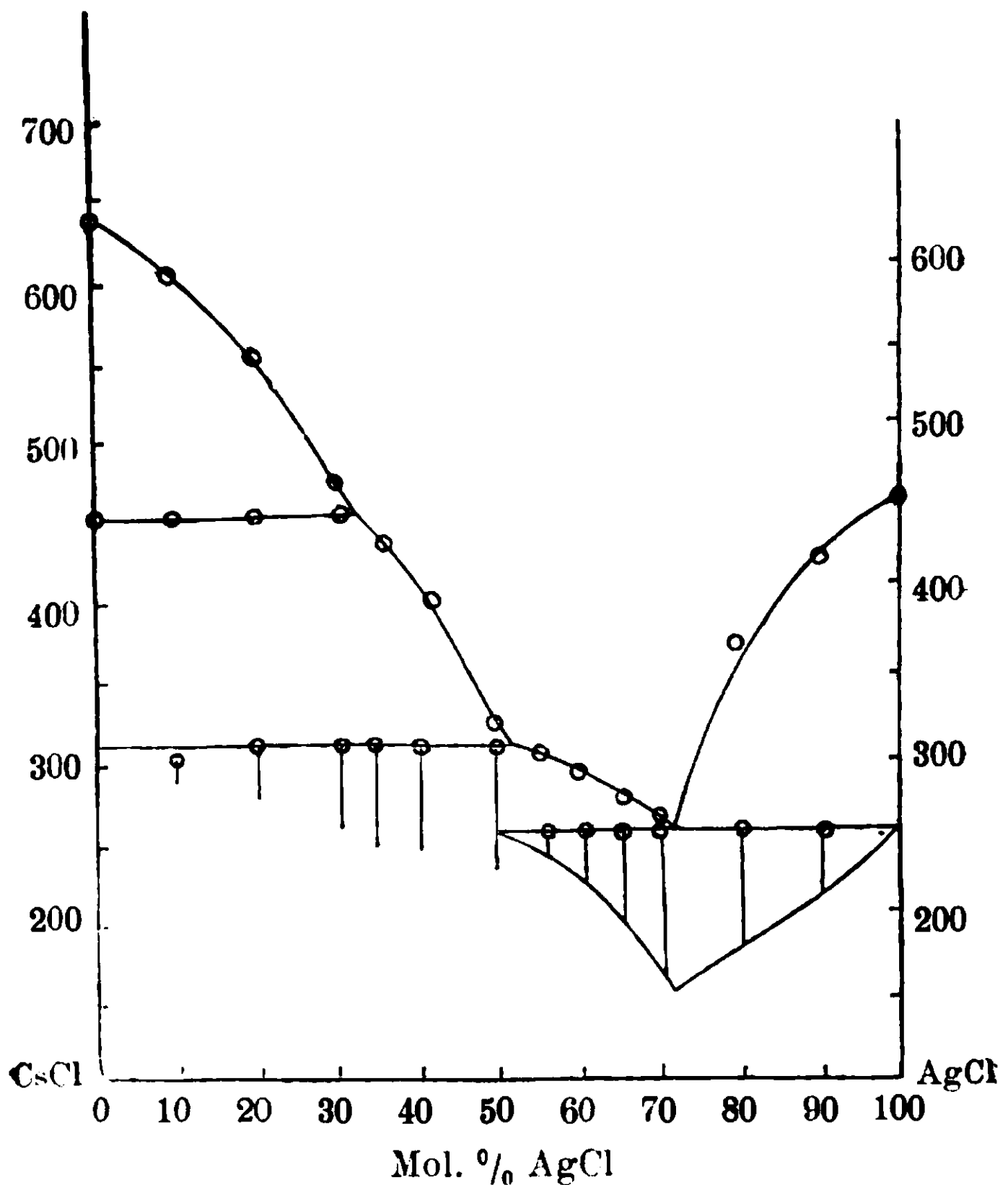



Fig. 13. — Cloruro di cesio e cloruro d'argento.

Finalmente, la curva di critallizzazione primaria discende ad un punto eutettico a 72 mol. % di AgCl e a 258°, per salire poi direttamente al punto di solidificazione del cloruro di argento.

Per tutte le miscele da 0 a 53 mol. % di AgCl si nota un punto di arresto a 310° il quale ha la sua durata massima da 30 a 56 mol. %. L'arresto eutettico a 258° ha brevissima durata per la miscela a 55 mol. % di AgCl, e non compare affatto per la miscela a 50 mol. %.

L'arresto a 310° è certamente dovuto alla formazione di un composto decomponibile alla fusione. La mancanza dell'arresto eutettico per la miscela a 50 % è un buon indizio per concludere che essa corrisponde alla composizione del composto, che verrebbe quindi ad avere la formula CsCl . AgCl.

La formazione ad alta temperatura di un composto di composizione diversa da quella del composto che si forma da soluzioni acquose degli stessi componenti, può trovare la causa nelle diverse condizioni di temperatura.

La scomparsa dell'arresto eutettico a 50 mol. % di AgCl potrebbe essere causata non dal fatto che questa miscela corrisponda ad un composto, ma dal fatto che l'eventuale composto a 33.3 mol. % di AgCl fosse capace di sciogliere allo stato solido una data quantità di cloruro d'agento.

Dalle curve di raffreddamento ottenute è da escludere questa possibilità. Tuttavia, anche in questo caso si può vedere che i cloruri alcalini del gruppo del potassio mostrano, col crescere del loro peso atomico, una maggior tendenza a dare composti coi cloruri capaci di funzionare come cloroanidridi.

14. — *Il sistema* CsCl—Tl Cl.

Dai sistemi precedenti si poteva dedurre che anche l'omologo superiore del sottogruppo del potassio dovesse formare soluzioni solide in rapporti assai larghi col cloruro talloso.

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro di cesio sino 465° e a 43 mol. % circa di cloruro talloso, ove si ha un evidente gomito, per discendere poi a un punto di minimo a 390° e a 75 mol. % di Tl Ci, e di qui direttamente risalire al punto di solidificazione del cloruro talloso.

Il punto di trasformazione del cloruro di cesio si innalza lentamente, per aggiunta di cloruro talloso, fino a 465° e a 13 mol. % circa di Tl Cl. Nell'intervallo di concentrazione da 13 a 43 mol. % di Tl Cl, nellecurve di raffreddamento delle miscele, dopo l'inizio di cristallizzazione, si nota a questa temperatura (465°) un rallentamento maggiore; poscia la curva di raffreddamento ripiglia il suo andamento.

TABELLA 14ª

Mol. % TlCl	Temperature di cistallizzaz. primaria	Secondo arresto	Inizio di trasformazione	Fine di cristallizzazione
0,0	639°	—	450°	—
5,0	619	—	452	—
10,0	600	—	459	—
15,0	572	466°	—	—
20,0	563	466	—	—
25,0	542	464	—	—
30,0	532	465	—	—
35,0	520	466	—	—
40,0	501	466	—	—
50,0	450	—	—	390°
60,0	408	—	—	390
65,0	400	—	—	390
70,0	393	—	—	390
75,0	390	—	—	—
80,0	400	—	—	390
90,0	417	—	—	400
100,0	429	—	—	—

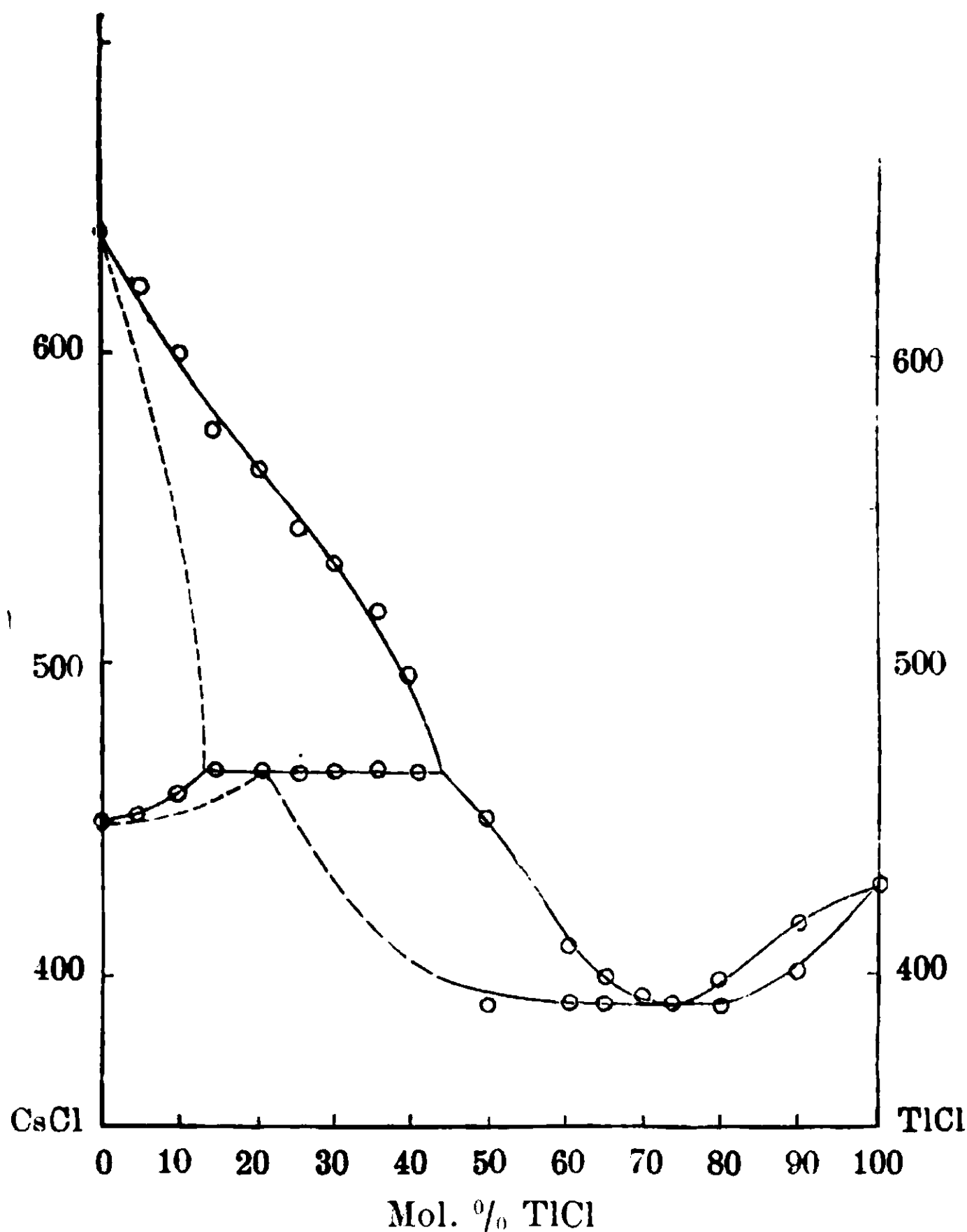



Fig. 14. — Cloruro di cesio e cloruro talloso.

Conviene subito notare come per le miscele da 0 a 50 mol. % di TlCl non si possa cogliere con esattezza la fine di cristallizzazione.

Con ogni probabilità questo caso si può ricondurre al tipo V di trasformazione nei cristalli misti, studiato da Roozeboom; e ne sarebbe una variante non ancora osservata in quanto la curva di cristallizzazione primaria presenta un minimo piatto dalla parte del componente che esiste in una sola forma e fonde a temperatura più bassa.

Siccome il punto di arresto a 465° si nota con deboli flessi delle curve di raffreddamento, e siccome non si può cogliere con esattezza la fine di cristallizzazione per le miscele da 0 a 50 mol. di %, di Tl Cl, non si possono esattamente stabilire i limiti di miscibilità allo stato solido tra i due cloruri.

I relativi tratti di curva sono quindi tratteggiati.

15. — *Il sistema* Ag Cl — Cu Cl.

La miscela eutettica giace a 54.6 mol. % di Cu Cl e a 260°. In questo sistema possono essere assunti come limiti di miscibilità allo stato solido le concentrazioni di 12 e 92 mol. % di Cu Cl. La miscela al 93 % cristallizza nell'intervallo di 30 gradi e quella al 96,5 nell'intervallo di 19 gradi. Anche in questo caso non fu possibile cogliere il termine di cristallizzazione dei cristalli misti ricchi di cloruro d'argento.

TABELLA 15ª

Mol. % CuCl	Temperature di cristallizz. primaria	Temperatura d'arresto eutettico	Durate in secondi
0,00	455	—	—
8.00	433	—	—
13,75	412	260	—
26,50	371	262	40
37,30	323	262	140
49,75	?	260	250
54,60	eut.	261	250
58.40	285	261	150
68.30	314	260	60
78,60	350	260	30
85,20	365	253	—
93.00	298-368	—	—
96,50	410-391	—	—
100.00	422	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—

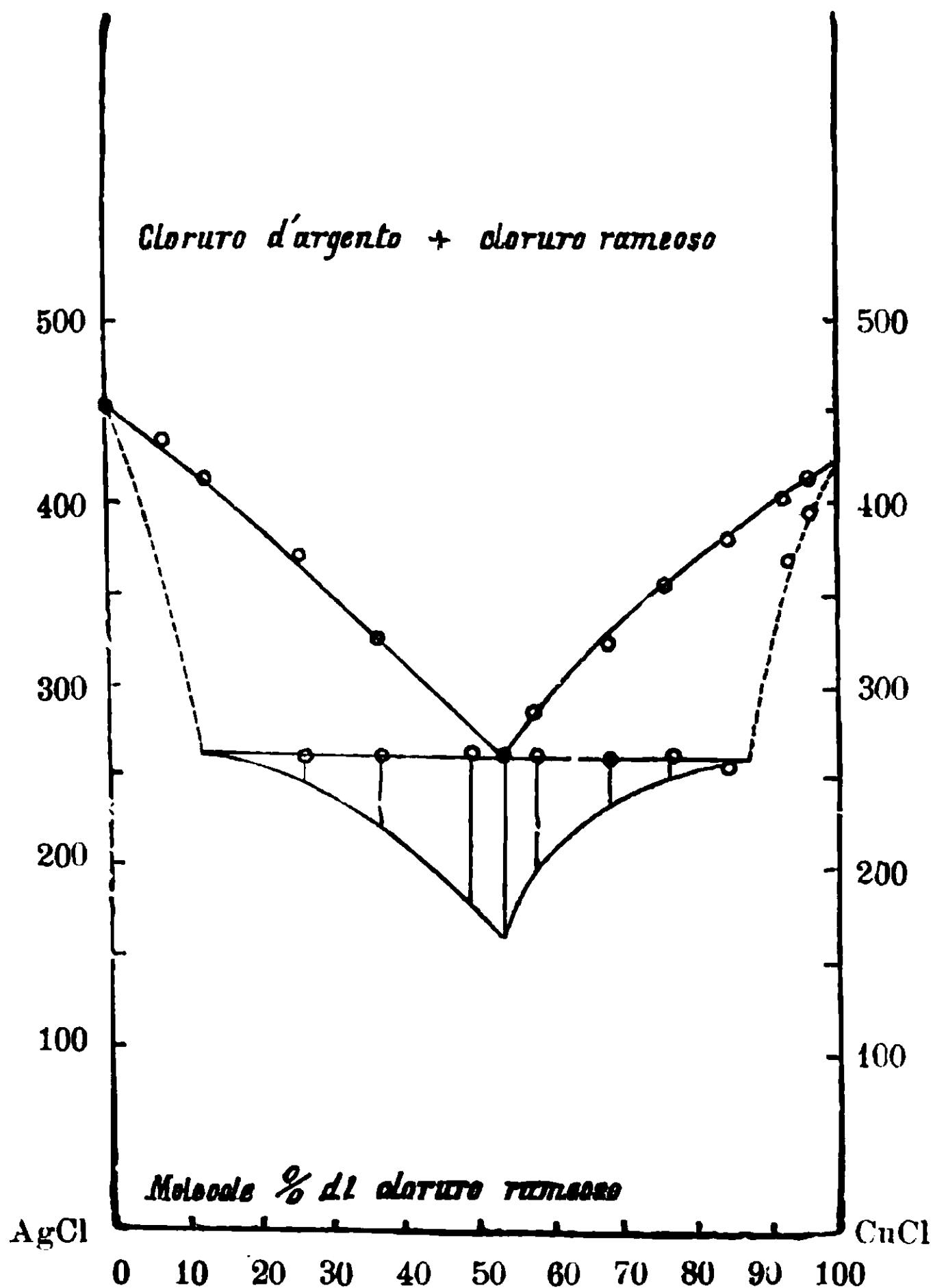



Fig. 15. — Mol. % CuCl

16. — *Il sistema* Tl Cl — Cu Cl.

Si rivela un composto decomponibile per fusione corrispondente alla formula Cu Cl 2Tl Cl. La sua temperatura di formazione è a 226°; la miscela eutettica Cu Cl — Cu Cl . 3Ti Cl giace a 60 mol. $^0/_0$ di Cu Cl e a 122°. Il gomito a questa temperatura nella curva di cristallizzazione primaria si nota, benchè debolmente a 47,5 mol. $^0/_0$ di Cu Cl. Il composto Cu Cl . 2Tl Cl decomponibile alla fusione, dà cristalli misti coi due componenti ([1]).

La composizione del sale doppio Cu Cl . 2Tl Cl si può dedurre solamente dalla massima durata degli arresti spettanti alle loro temperature di formazione.

([1]) R Ruer. Metallographie, pag. 207, 1907.

TABELLA 16ª

Mol. % di CuCl	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature del 1° arresto	Durate in secondi	Temperature d'arresto eutettico	Durate in secondi
0,00	429	—	—	—	—
5,00	410	—	—	—	—
10,00	380	223	—	—	—
15,00	370	223	—	—	—
21,15	345	222	—	—	—
30,00	300	226	—	—	—
33,40	283	226	—	—	—
37.75	270	224	—	—	—
40.00	260	223	40	123	20
45,00	?	221	140	124	60
50.00	218	—	180	121	80
50,10	208	—	130	123	90
55,00	173	—	100	124	110
61,70	166	—	60	122	240
64,50	166	—	—	123	200
65,00	183	—	—	123	190
70.10	253	—	—	120	130
81,30	313	—	—	120	100
90.06	362	—	—	116	30
95,00	385	—	—	116	—
100.00	422	—	—	—	—

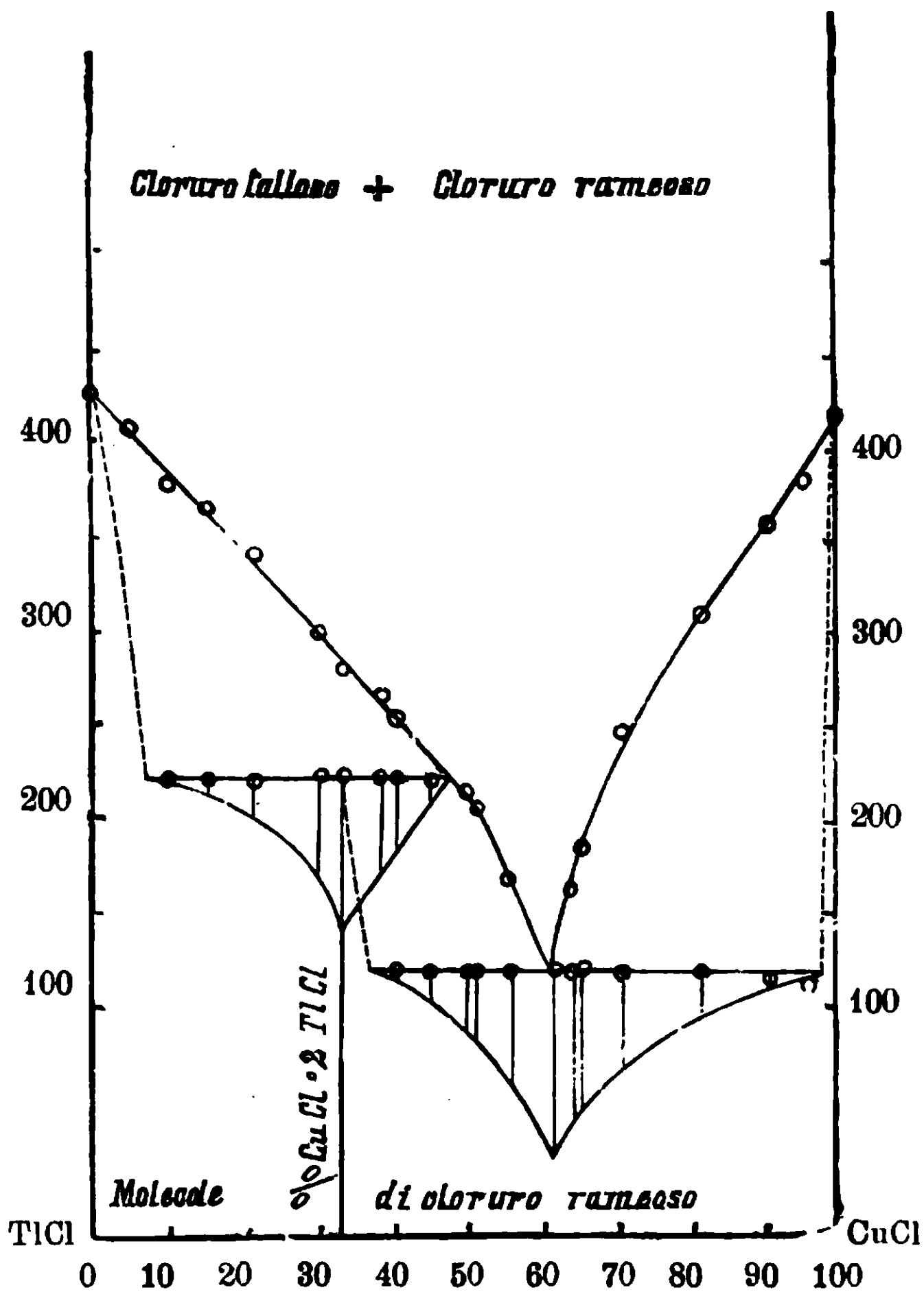



Fig. 16.

17. — *Il sistema* Ag Cl — Tl Cl.

La curva di cristallizzazione primaria dal punto di fusione del cloruro d'argento discende ad un punto eutettico a 210° e a 41 mol. °/₀ di cloruro talloso per risalire sino 252° a 60 mol. °/₀ di cloruro talloso, ove si nota un evidente gomito; indi sale direttamente al punto di solidificazione del cloruro talloso.

TABELLA 17ª

Mol. % di TlCl	Temperature di cristallizz. primaria	1° arresto	Durate in secondi	2° arresto	Durate in secondi
0	454°	—	—	—	—
5	430	—	—	210°	—
10	416	—	—	210	30″
25	340	—	—	210	70
40	221	—	—	210	150
45	222	—	—	210	80
50	235	—	—	208	40
55	249	—	—	208	20
60	253	253°	140″	209	—
65	284	252	100	—	—
66,5	297	252	90	—	—
70	321	252	80	—	—
75	345	250	40	—	—
90	402	249	20	—	—
100	429	—	—	—	—

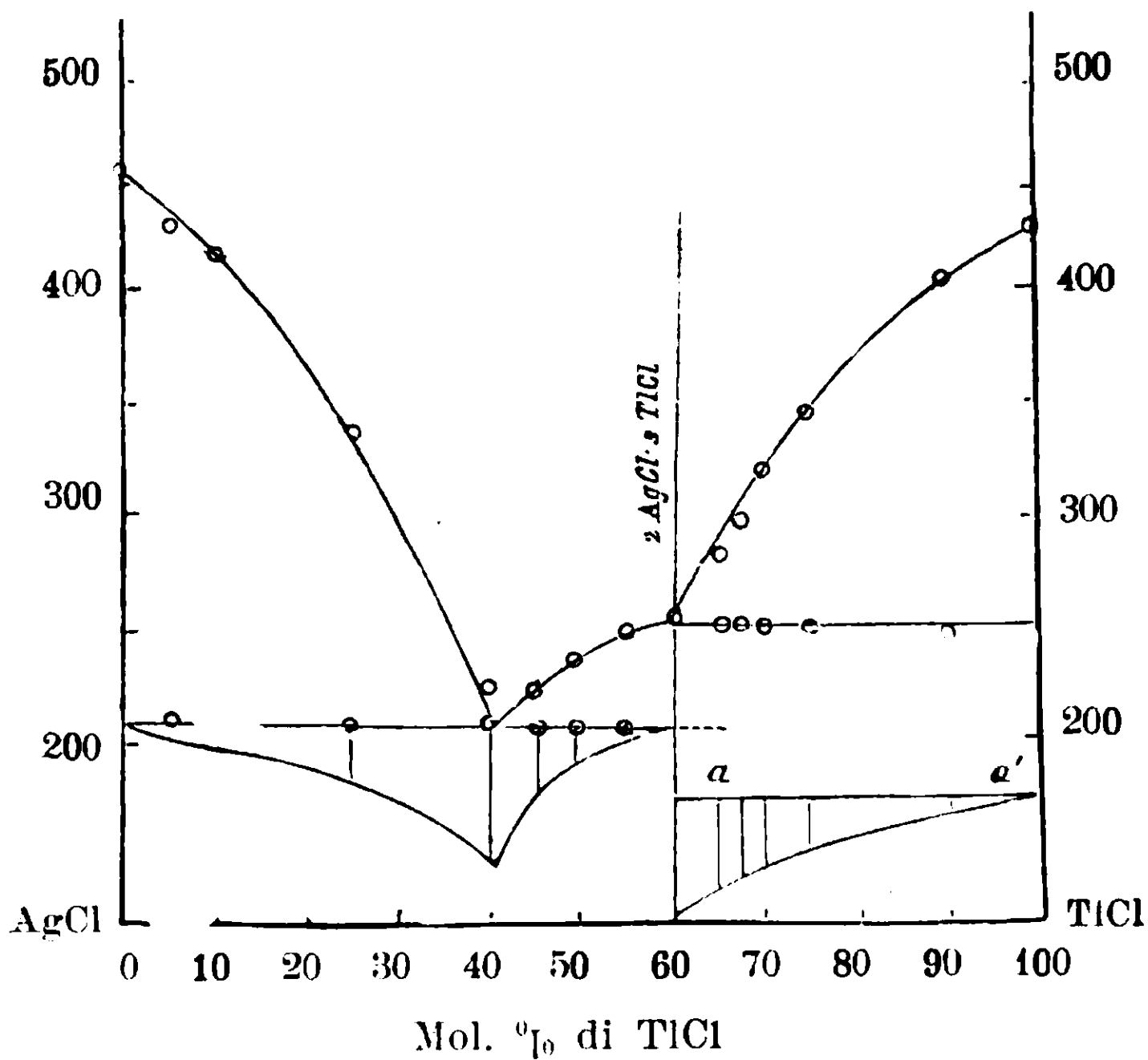



Fig. 17. — Cloruro d'argento e cloruro talloso.

Le curve di raffreddamento delle miscele oltre 60 mol. % di Tl Cl hanno, oltre all'inizio di cristallizzazione, un arresto a 252° che ha il suo massimo di durata a 60 mol. %. Si rivela così un composto decomponibile alla fusione, che viene così ad avere la composizione 2 Ag Cl . 3 Tl Cl. Nel diagramma perpendicolarmente alla orizzontale *a a'* sono portati i tempi di arresto a 252°.

Riassunto dei cloruri monovalenti

Nel seguente quadro riassuntivo sono riportati tutti i risultati delle coppie possibili tra gli otto cloruri presi in considerazione; le coppie esperimentate da Kurnakow e Zemczuzny sono segnate con asterisco. Per le indicazioni valgono le stesse date da G. Bruni nel suo « Feste Lösungen und Isomorphismus » nella tavola delle leghe metalliche :

V = semplice eutettico
XX = cristalli misti con lacuna
X-X = cristalli misti in ogni rapporto
OX = cristalli misti da una sola parte

Quando il segno dell'eutettico sta sotto a quello dei cristalli misti, indica che questi ultimi si scindono per raffreddamento. Quando una coppia di sali da origine ad uno o più composti, nella casella relativa son date le formule che loro spettano.

TAVOLA 1ª

	NaCl	CuCl	AgCl	KCl	RbCl	CsCl	TlCl
LiCl	X—X*	XX	XX	V *	V *	V *	V
NaCl		XX	X—X	X—X * V	V *	V *	V
CuCl			XX	2KCl.CuCl	2RbCl.3CuCl 2RbCl.CuCl	3CsCl.2CuCl CsCl 2CuCl	2TlCl.CuCl
AgCl				V *	V	CsCl.AgCl	3TlCl.2AgCl
KCl					X—X *	X—X *	X—X
RbCl						X—X *	X—X
CsCl							XX

Dall'esame di questo quadro si vede subito chiaramente che per quanto riguarda i rapporti di isomorfismo tra i cloruri degli elementi considerati, i risultati sono in accordo colle deduzioni che si potevano fare dal sistema periodico. Inoltre è pure evidente una grande analogia di comportamento del cloruro talloso coi cloruri della serie dispari del primo gruppo: la solubilità allo stato solido tra questi cloruri è grandissima se non completa, mentrechè il cloruro talloso dà semplici eutettici coi cloruri di sodio e di litio. Ponendo in disparte il gruppo degli alcalini già completamente trattato da Kurnakow e Zemczuzny si vede come i cloruri considerati si possano dividere in due gruppi: il primo comprende il litio e gli altri elementi

della serie pari, il secondo gli elementi della serie dispari del primo gruppo ed il cloruro talloso. Infatti le sei miscele binarie formate dai primi quattro cloruri dànno tutte luogo a formazione di cristalli misti in ogni rapporto od in rapporti assai larghi. Allo stesso modo si comportano le altre sei formate dagli altri quattro cloruri. Al contrario delle sedici coppie che si ottengono combinando i primi quattro cloruri considerati cogli altri, una sola da cristalli misti, la coppia cloruro sodico-cloruro potassico (cristalli misti che tuttavia si distruggono a bassa temperatura) le altre quindici danno o semplici eutettici o composti ben definiti.

Quanto alla tendenza a combinarsi, il comportamento dei cloruri di potassio, rubidio, cesio e talloso coi cloruri degli elementi del sottogruppo del sodio dimostra come non valga per i sali la seconda regola di Tammann già citata; così per esempio il cloruro potassico dà con questi cristalli misti od eutettici semplici e solamente col cloruro rameoso un composto.

Dei composti tra il cloruro rameoso ed i cloruri alcalini del tipo del potassio, erano noti quelli col cloruro potassico e col cloruro di cesio, ma a quanto mi consta non erano noti quelli col cloruro di rubidio e col cloruro talloso. Conviene ancora notare come invece non sia rivelabile all'analisi termica alcun composto dei cloruri di potassio e rubidio col cloruro di argento, che indubbiamente esistono in soluzione, come lo dimostrano misure di solubilità [1], mentrechè è ben rivelabile un composto tra il cloruro di cesio ed il cloruro di argento. Così si hanno pure dati concludenti per l'esistenza di un composto tra il cloruro d'argento ed il cloruro talloso. Sulla costituzione di questi composti naturalmente l'analisi termica non può dirci nulla, ma dato che essi corrispondono ai complessi che si ammettono tra i cloruri alcalini ed il cloruro d'argento, nei quali l'argento debolmente elettroaffine entra nella parte neutra della molecola, è da notarsi il fatto che essendo tanto il potassio quanto il rubidio più fortemente elettroaffini del tallio monovalente, i complessi del cloruro d'argento coi due primi dovrebbero essere molto più stabili che non con quest'ultimo.

Di altri sali di questi elementi vennero studiate parecchie mi-

(1) Abegg - Handb. an. Ch. II. 1. 679: Zeit. f. an. Ch. 20 477.

scele e specialmente di nitrati della scuola di Roozeboom [1] e di solfati da R. Nacken [2], per questi sali però non si hanno dati sufficienti da poter trarre conclusioni generali. Per quanto si può ricavare dalle conoscenze attuali, si può affermare che si ha sufficiente concordanza, specialmente per i nitrati; per le coppie dei solfati invece si nota formazione di soluzioni solide in rapporti molto più larghi, fatto in accordo forse colle più alte temperature di fusione, come si può ricavare dai quadri seguenti.

Cloruri

	AgCl	KCl	TlCl
NaCl	X—X	X—X V	V
AgCl		V	2AgCl.3TlCl
KCl			X—X

Nitrati

	$AgNO_3$	KNO_3	$TlNO_3$
$NaNO_3$	XX	XX	V
$AgNO_3$		$KNO_3.AgNO_3$	$AgNO_3$-TlN
KNO_3			XX

Cloruri

	NaCl	AgCl	KCl
LiCl	X—X	XX	V
NaCl		X -X	X—X V
AgCl			V

Solfati

	Na_2SO_4	Ag_2SO_4	K_2SO_4
Si_2SO_4	X—X	X—X	$Li_2SO_4.K_2S$ XO
Na_2SO_4		X—X	X—X $K_2SO_4.Na_2S$
Ag_2SO_4			X—X V

[1] van Eyk - Zeit. f. phys Ch. **30**, 430 (1899); **51**, 721 (1905) - Hissink **32**, 537, (1900) — Steger **43**, (1913) ed altri.

[2] N. Jahrb. f. Min g. u. P. **24** Bb. (1907).

II. *Cloruri di elementi bivalenti.*

Vennero presi in considerazione i cloruri di calcio, stronzio, bario, magnesio, zinco, cadmio, mercurio (mercurico), stagno (stannoso), piombo e manganese (manganoso). Dovettero essere esclusi i cloruri di nickel e cobalto per la loro infusibilità a pressione ordinaria e per la loro scarsa solubilità negli altri cloruri fusi. Delle quarantacinque coppie possibili tra i cloruri considerati una non è sperimentabile perchè i componenti reagiscono tra loro ($HgCl_2$-$SnCl_2$), ed altre sette per la troppa diversità dei punti di fusione dei componenti, quando cioè il punto di fusione di uno supera di molto il punto di ebollizione dell'altro p. e. $HgCl_2$-$BaCl_2$, $HgCl_2$-$SrCl_2$. In questo caso quando fu possibile si ricorse a coppie di altri sali alogenati e così vennero p. es. sperimentate le coppie $HgBr_2$-$PbBr_2$; HgI_2-CdI_2.

Delle 37 coppie restanti sette vennero esperimentate da O. Menge [1] ($CaCl_2$-$MgCl_2$; $CaCl_2$–$ZnCl_2$; $CaCl_2$-$SnCl_2$; $MgCl_2$-$ZnCl_2$; $MgCl_2$ $CdCl_2$; $MgCl_2$-$SnCl_2$; $MgCl_2$-$PbCl_2$) e tre da G. Herrmann [2] ($ZnCl_2$-$CdCl_2$; $ZnCl_2$-$SnCl_2$; $ZnCl_2$-$PbCl_2$): le altre ventisette vennero studiate da me e di queste due vennero esperimentate anche da Menge ($CaCl_2$ $CdCl_2$; $CaCl_2$-$PbCl_2$) e tre da Herrmann ($CdCl_2$-$SnCl_2$; $CdCl_2$–$PbCl_2$; $SnCl_2$-$PbCl_2$) giungendo ad nna buona concordanza di risultati.

I punti di solidificazione dei sali usati risultarono i seguenti:

$CaCl_2$	772°	$HgCl_2$	275°
$SrCl_2$	872°	$HgBr_2$	238°
$BaCl_2$	960°	HgI_2	253°
$MgCl_2$	712°	$SnCl_2$	250°
$ZnCl_2$	275°	$PbCl_2$	495°
$CdCl_2$	568°	$PbBr_2$	366°
CdI_2	380°	$MuCl_2$	650°

Il punto di trasformazione del cloruro di bario risultò a 923° e quello del joduro mercurico a 128°.

Alcuni dei sali furono ottenuti anidri per essicazione in corrente di acido cloridrico secco: e così p. es. i cloruri di calcio, magnesio e manganoso. Tuttavia malgrado questo trattamento il cloruro di magnesio usato conteneva realmente solo il 93.71 % di $MgCl_2$, ma conteneva ancora 1.11 di ossido: il rimanente, 5.18 %, era dovuto ad acqua

[1] Zeit. f. an. Ch. **72**, 162 (1911).
[2] » » » » **71**, 257, (1911).

riassorbita nelle manipolazioni. Fuso in atmosfera di azoto non aumenta il suo tenore in ossido dimodochè il punto di fusione dato deve riferirsi ad un cloruro che ne contiene questa quantità. Delle percentuali di acqua e di ossido venne tenuto conto nel calcolo delle percentuali nelle varie miscele. Così pure anche il cloruro di zinco usato (Kablbaum) conteneva piccole quantità di ossido e di acqua, delle quali tuttavia non venne tenuto conto.

Il punto di fusione del cloruro manganoso non era noto, gli altri sono in buon accordo con quelli dati da precedenti esperimentatori.

18. — *Il sistema* $Ca\,Cl_2$ - $Sr\,Cl_2$.

Il cloruro di calcio forma col cloruro di stronzio una serie continua di cristalli misti, le cui temperature di solidificazione presentano un minimo a circa 35 mol. % di cloruro di stronzio e a 646°. Quando tutta la massa è già solida si nota nelle curve di raffreddamento di alcune miscele un gomito che è più evidente a 30 e 35 mol. % di $SrCl_2$ e che va scomparendo e diminuisce in temperatura col variare di queste concentrazioni. Siccome nessuno dei due componenti ha a questa temperatura un punto di trasformazione, lo sviluppo di calore che dà luogo a questi rallentamenti di raffreddamento devesi attribuire ad una decomposizione dei cristalli misti tra $CaCl_2$ e $SrCl_2$ non stabili col diminuire della temperatura.

Tabella 18ª

Molecole % di $Sr\,Cl_2$	Inizio della cristallizzaz.	Temperature di decomposiz. dei cristalli misti
0	772°	—
10	724	—
20	700	535°
25	671	550
30	662	560
35	646	560
40	668	550
50	595	535
60	730	—
70	771	—
90	842	—
100	872	—

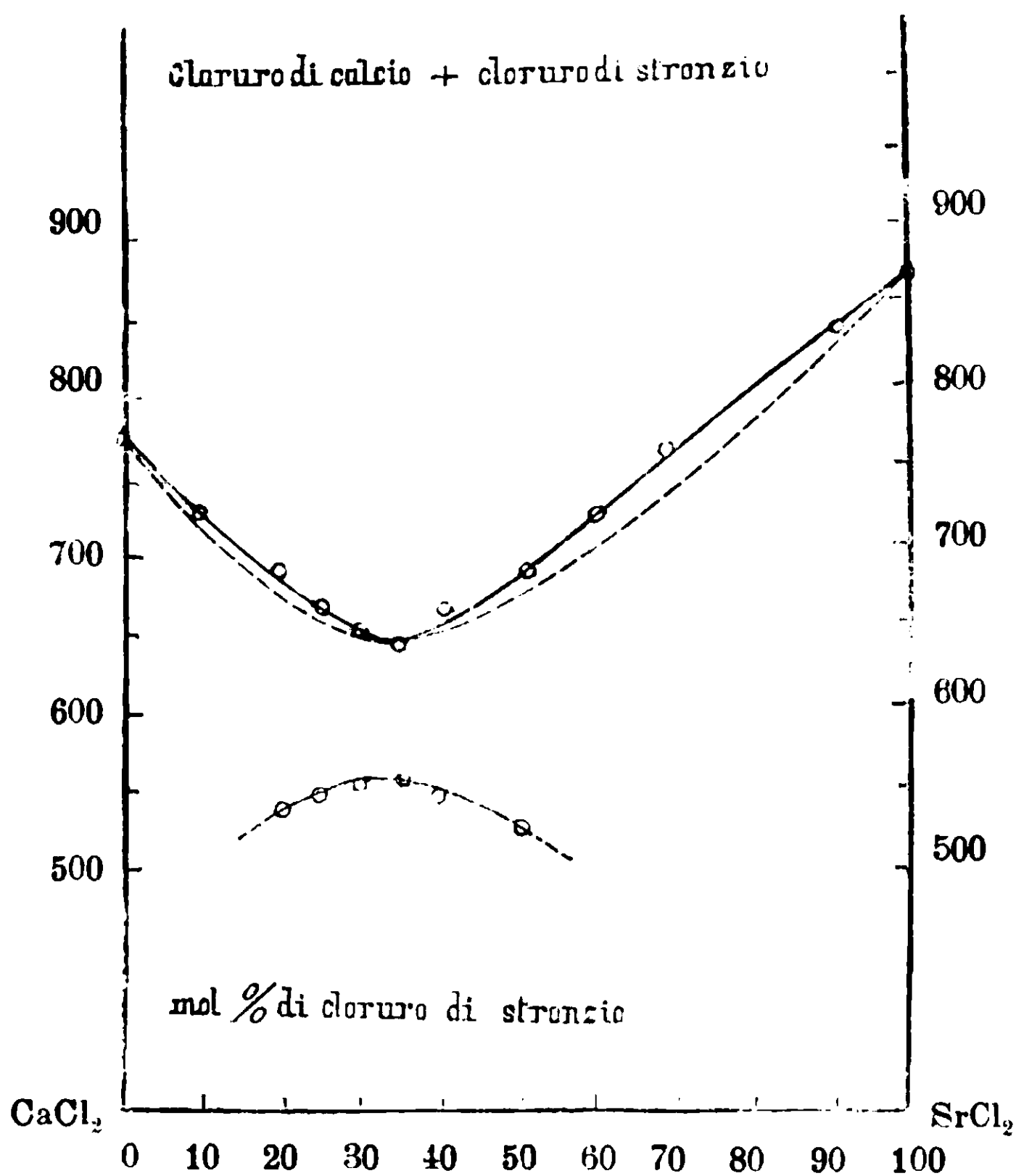



Fig. 18.

Per le miscele più ricche in cloruro di calcio si notarono sopraraffreddamenti di fino sette gradi;

19. — *Il sistema* $CaCl_2$-$BaCl_2$.

I due componenti sono miscibili in ogni rapporto solamente allo stato liquido. Di molte miscele vennero colti i punti di cristallizzazione primaria da Ruff e Plato [1]. La miscela eutettica giace a 600° e a circa 35 mol. $^0/_0$ di cloruro di bario.

[1] Ber. d. d. Chem. Gesch. **36, 2** (1903), **2357**.

TABELLA 19ª

Mol. % di $BaCl_2$	Temperature di cristallizz. eutettico	Temperature dell' arresto eutettico	Durate in secondi	Trasformazione di $BaCl_2$
0	772°	—	—	—
10	708	575°	20°	—
20	667	593	30	—
30	615	600	70	—
35	—	600	90	—
40	620	600	60	—
50	700	600	40	—
70	810	595	40	—
90	906	596	20	—
95	940	595	15	922°
100	960	—	—	923

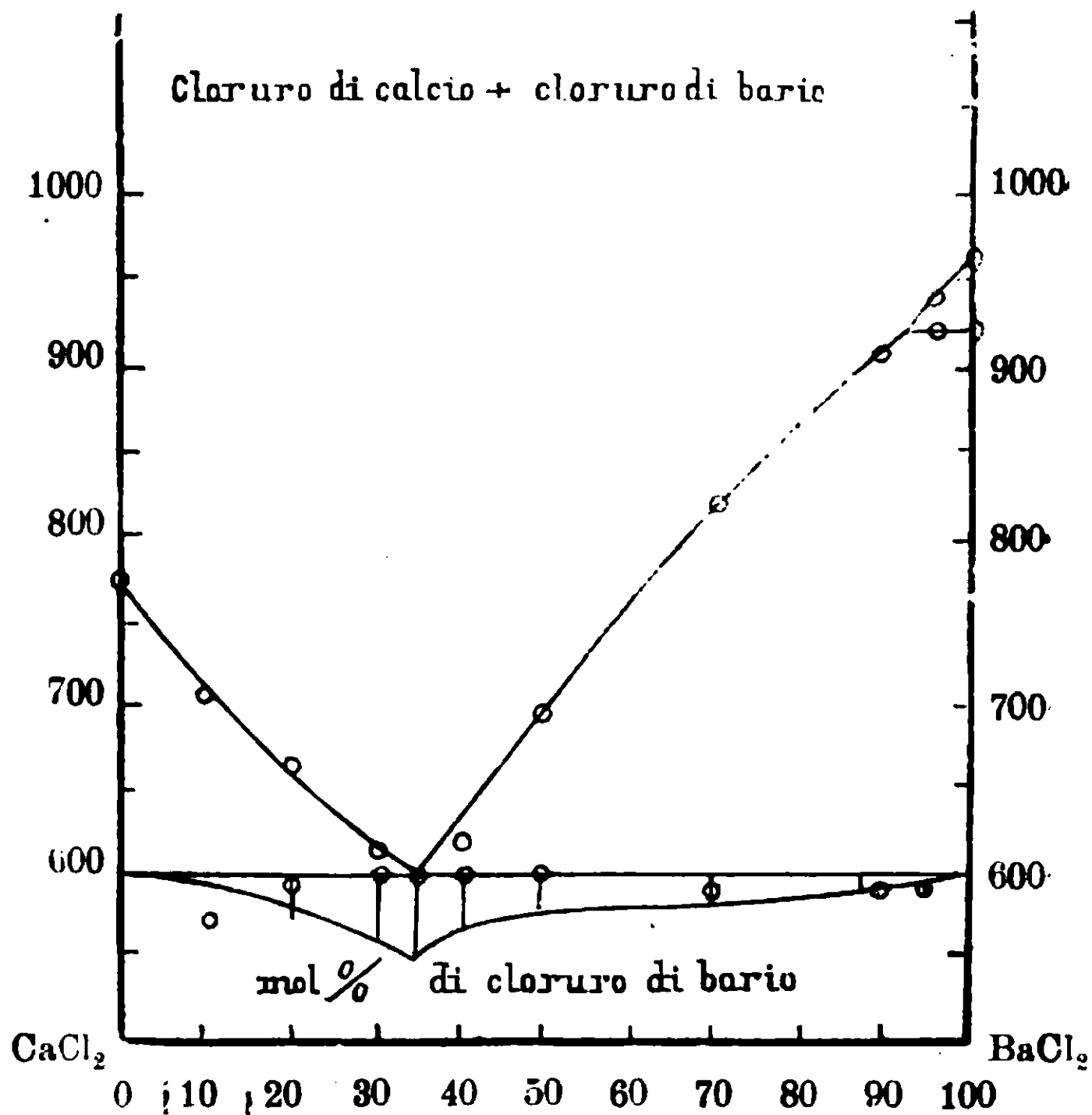



Fig. 19.

la temperatura di solidificazione inferiore per le miscele esperimentate da Ruff e Plato è 590°. Il presentarsi del punto di trasformazione del cloruro di bario nella miscela a 5 mol. % di $CaCl_2$ praticamente alla stessa temperatura che pel cloruro di bario puro e il

netto arresto eutettico rispettivamente a 10 e a 95 mol. °/₀ di $BaCl_2$ rendono lecito supporre l'assenza di cristalli misti, o che essi si formino in limiti assai ristretti.

20. — *Il sistema* $CaCl_2$-$CdCl_2$.

Il cloruro di calcio forma col cloruro di cadmio una serie continua di cristalli misti le cui temperature di solidificazione presentano un minimo a circa 85 mol. °/₀ di $CdCl_2$ e a 545. Non si è potuto cogliere con esattezza la fine di cristallizzazione da 60 a 100 mol. °/₀ di $CdCl_2$.

Tabella 20ª

Mol. °/₀ di $CdCl_2$	Inizio della cristallizz.	Fine della cristallizzaz.	Intervallo in gradi
0	772°	—	—
10	745	—	—
20	720	—	—
30	678	—	—
40	657	—	—
50	620	—	—
60	590	570°	20°
70	570	550	20
80	551	546	5
85	545	544	1
90	552	540	7
95	560	550	10
100	568	—	—

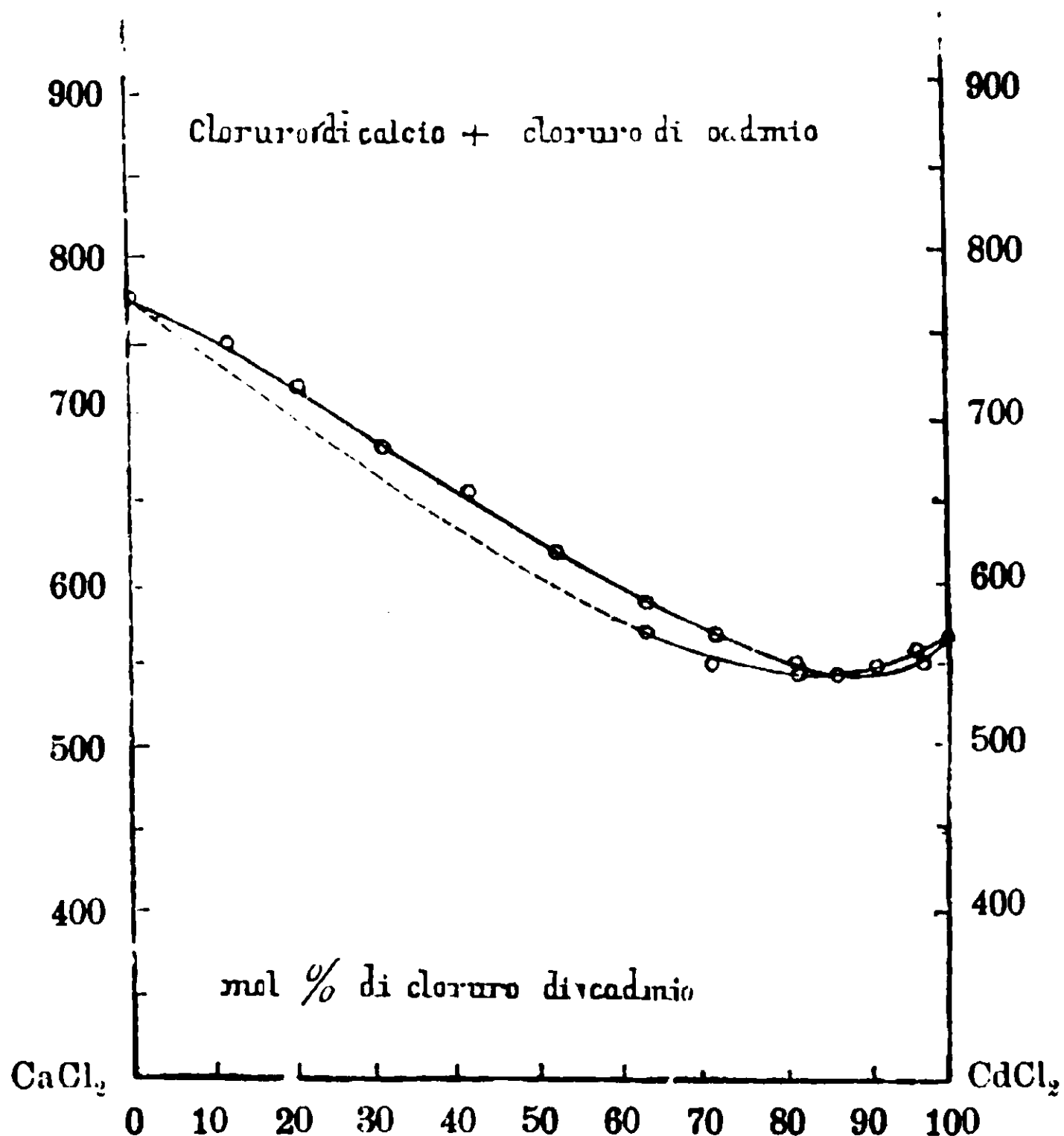



Fig. 20.

Fino a 300° dalle curve di raffreddamento non si rivelò nessun arresto dovuto ad un possibile smistamento dei cristalli misti.

Menge crede che non si abbia veramente una curva di cristallizzazione di cristalli misti con minimo, ma che le miscele più ricche in $CaCl_2$ della composizione di esso minimo, depositino alla fine di cristallizzazione cristalli della stessa composizione, e di essere in presenza di un caso analogo al sistema antimonio bismuto studiato da Hüttner e Tammann (1) in cui il diagramma dipende dalla velocità di raffreddamento, pur concludendo per una serie continua di cristalli misti tra cloruro di calcio e cloruro di piombo.

Colla massa e col metodo di raffreddamento da me usati, risultarono curve di raffreddamento, dalle quali si potè dedurre piuttosto una semplice curva di cristalli misti con minimo.

(1) Zeitsch. f. an. Ch., **44**, 131, 1905.

21. — *Il sistema* $CaCl_2$-$PbCl_2$.

Il cloruro di calcio e il cloruro di piombo dànno un semplice eutettico. La miscela eutettica giace a 83 mol. °/₀ di cloruro di piombo e a 468°.

TABELLA 21ª

Mol. °/₀ di $PbCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature dell'arresto eutettico	Durate in secondi
0	772°	—	—
10	730	458°	—
20	700	465	15″
30	670	465	25
40	630	467	40
50	608	467	80
60	570	466	100
65	545	465	110
70	500	468	130
80	490	467	150
85	477	467	170
90	485	468	60
95	489	470	15
100	495	—	—

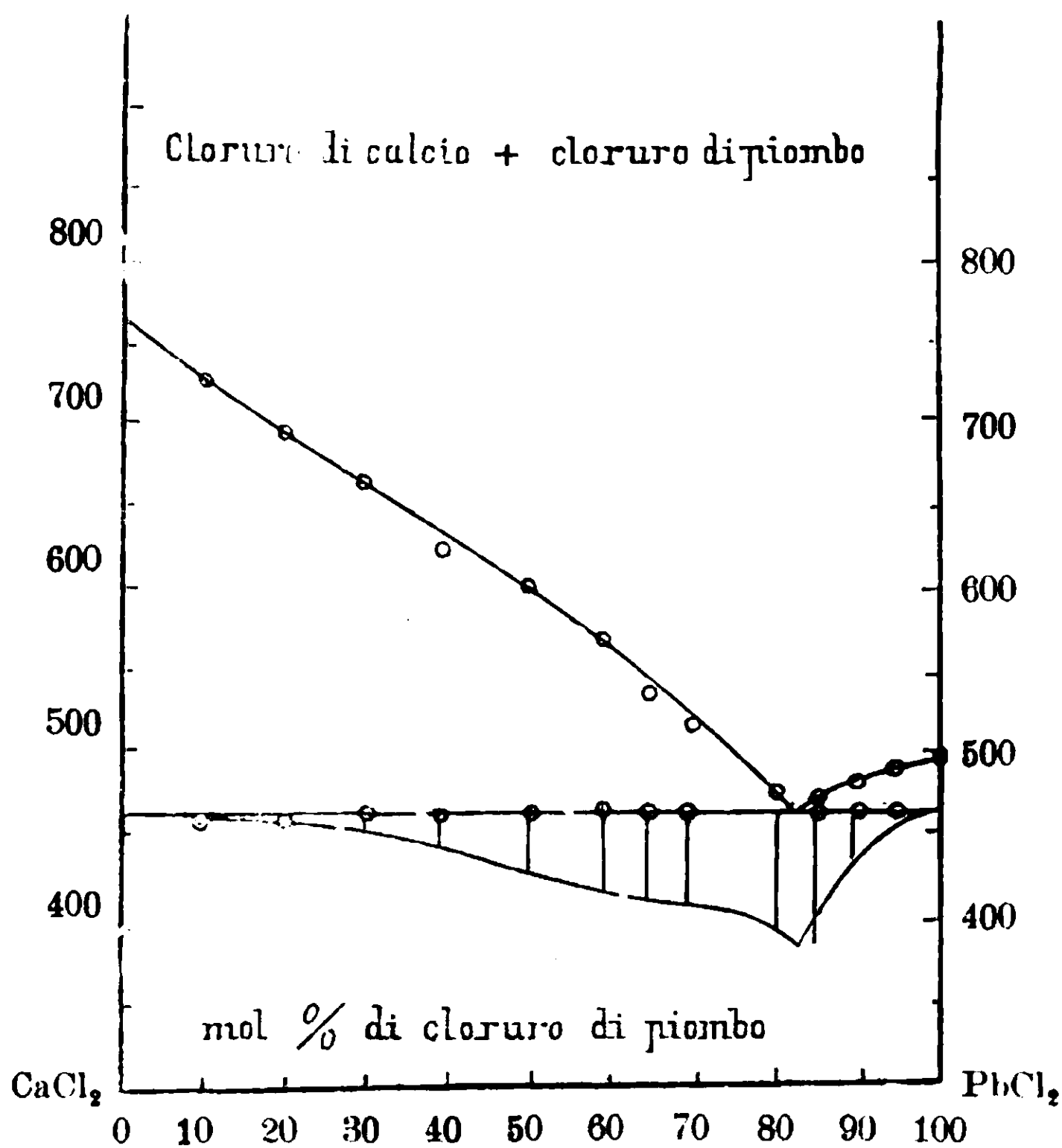



Fig. 21.

22. — *Il sistema* $CaCl_2$-$MnCl_2$.

I cloruri di calcio e manganese depositano dalle loro miscele fuse una serie continua di cristalli misti, le cui temperature di solidificazione presentano un minimo a 62 mol. $^0/_0$ di $MnCl_2$ e a 583° circa. Oltre all'inizio ed alla fine di cristallizzazione nelle curve di raffreddamento, quando tutta la massa è solidificata, analogamente al sistema cloruro di calcio-cloruro di stronzio, si notano gomiti che sono più evidenti a 65 e 60 mol. $^0/_0$ di $MnCl_2$ e che debbono essere attribuiti allo sviluppo di calore svoltosi nella decomposizione dei cristalli misti di cloruro manganoso e cloruro di calcio.

TABELLA 22ª

Mol. % di $MnCl_2$	Inizio della cristallizzaz.	Fino della cristallizzaz.	Intervallo in gradi	Decomposizione dei cristalli misti
0	772°	—	—	—
10	738	—	—	—
20	704	—	—	—
30	660	—	—	—
40	640	620°	20°	—
50	610	597	13	—
55	597	590	7	462°
60	589	583	6	470
65	588	583	5	460
70	590	585	5	—
80	616	605	11	—
90	636	624	12	—
100	650	—	—	—

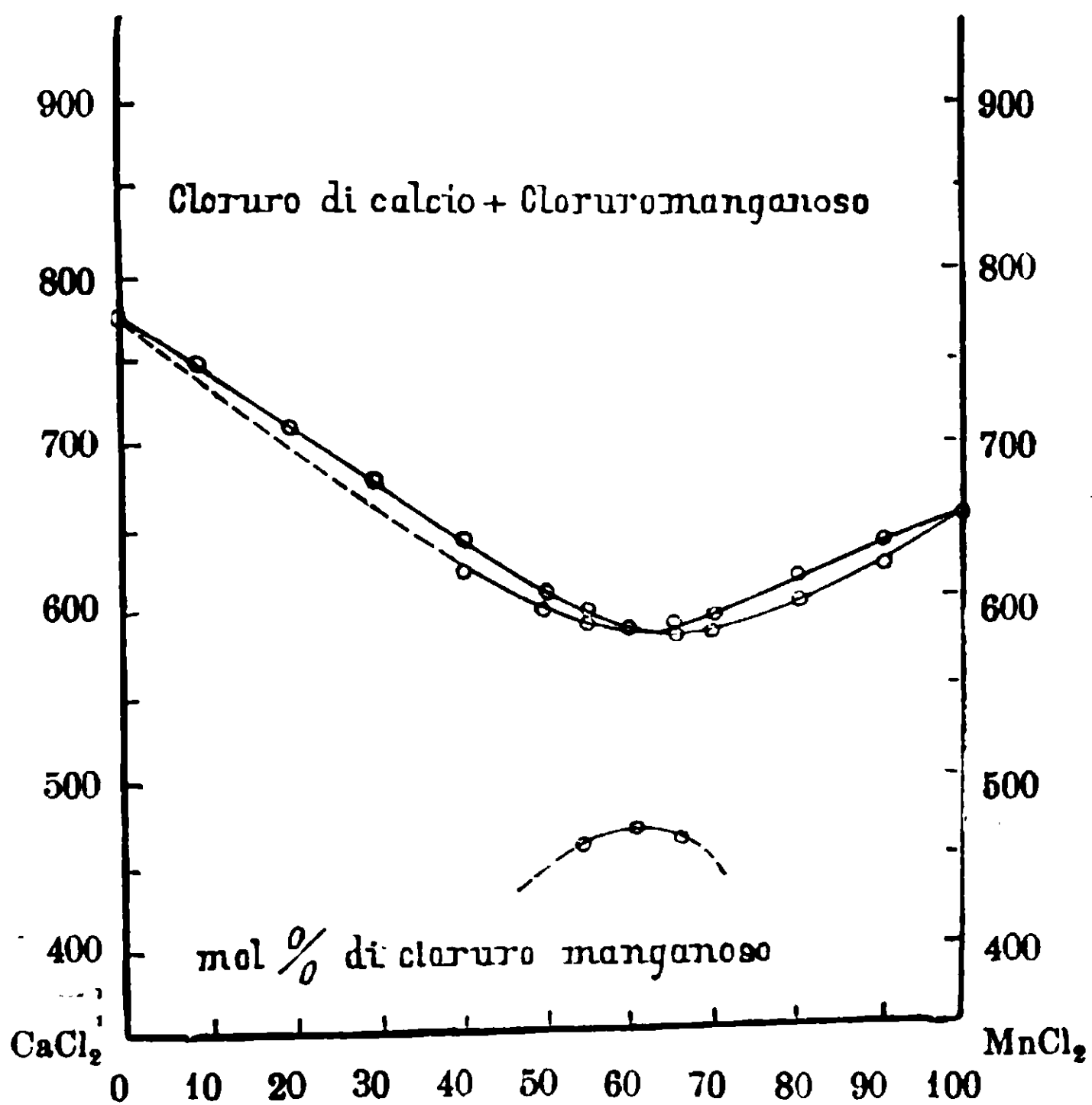



Fig. 22.

23. — *Il sistema* $SrCl_2$-$BaCl_2$.

La curva di cristallizzazione dei cristalli misti, che si originano per fusione delle miscele dei componenti, presenta un minimo a 35 mol. % circa di cloruro di bario e a 854°.

TABELLA 23ª

Molecole % di $BaCl_2$	Inizio della cristallizz.	Punto di trasformazione
0	872°	—
10	864	—
25	862	—
30	859	—
35	854	—
40	856	—
60	893	795°
70	814	821
90	945	885
100	960	923

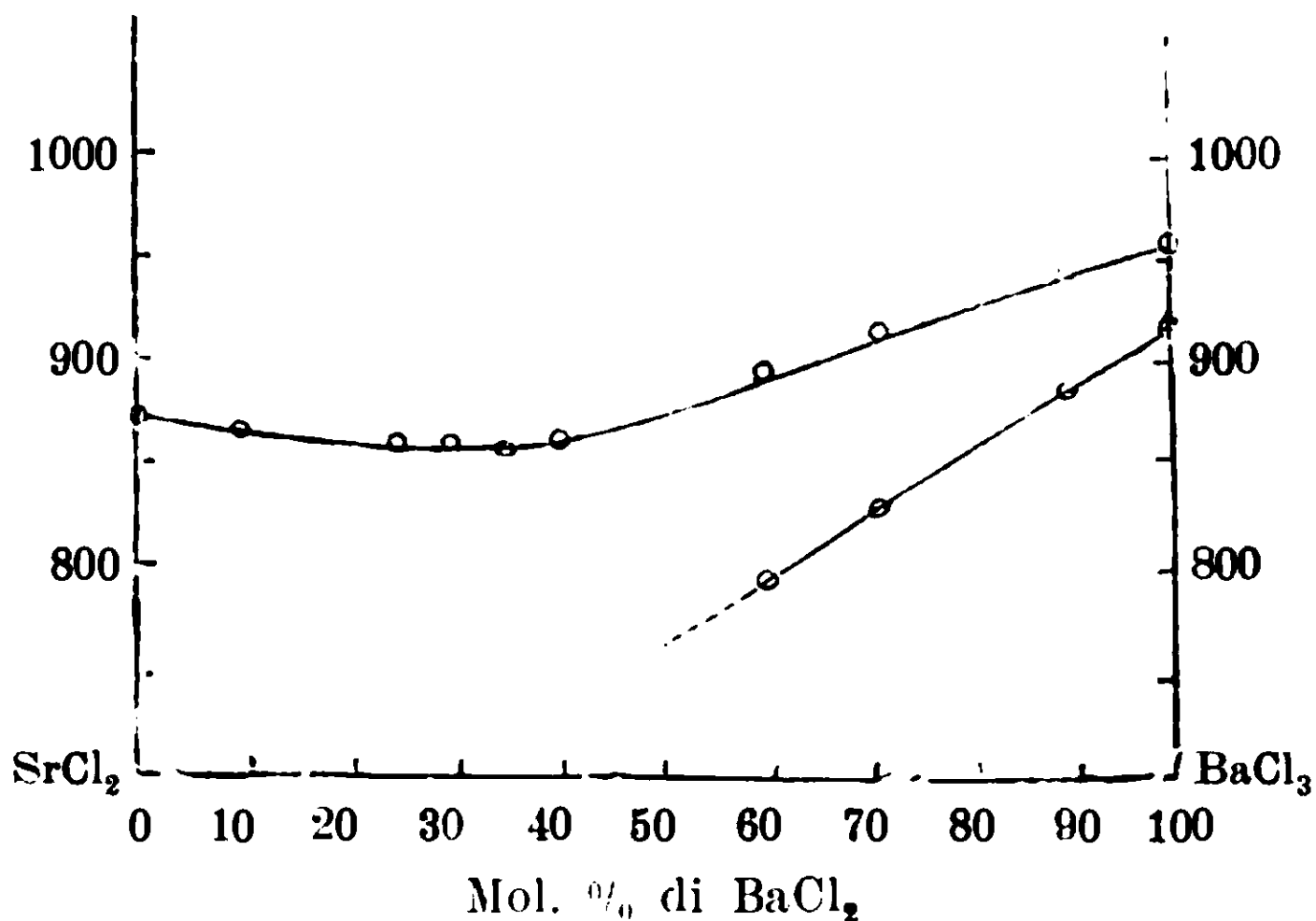



Fig. 23. — Cloruro di bario e cloruro di stronzio.

Non fu possibile mai cogliere esattamente il termine di cristallizzazione dei cristalli misti. Il punto di trasformazione del cloruro di bario si potè notare con nettezza sino a 40 mol. % di cloruro di stronzio.

24. — *Il sistema* $SrCl_2$-$MgCl_2$.

Dalle durate eutettiche delle miscele più ricche rispettivamente in cloruro di maguesio e in cloruro di stronzio pare potersi escludere la formazione di soluzioni solide, mentrechè il cloruro di calcio, secondo le esperienze del Menge, scioglie allo stato solido una certa quantità di cloruro di magnesio (tabella 24, fig. 24).

Tabella 24ª

Mol. % di $SrCl_2$	Temperature di cristall. primaria	Temperature di cristall. eutettica	Durate in secondi
0,0	712°	—	—
6,5	700	532°	—
13,6	675	535	20″
28,7	660	536	50
34,2	585	535	90
42,1	—	535	110
49,4	eut.	535	140
59,8	680	536	100
73,8	770	535	60
85,2	825	535	30
100,0	872	—	—

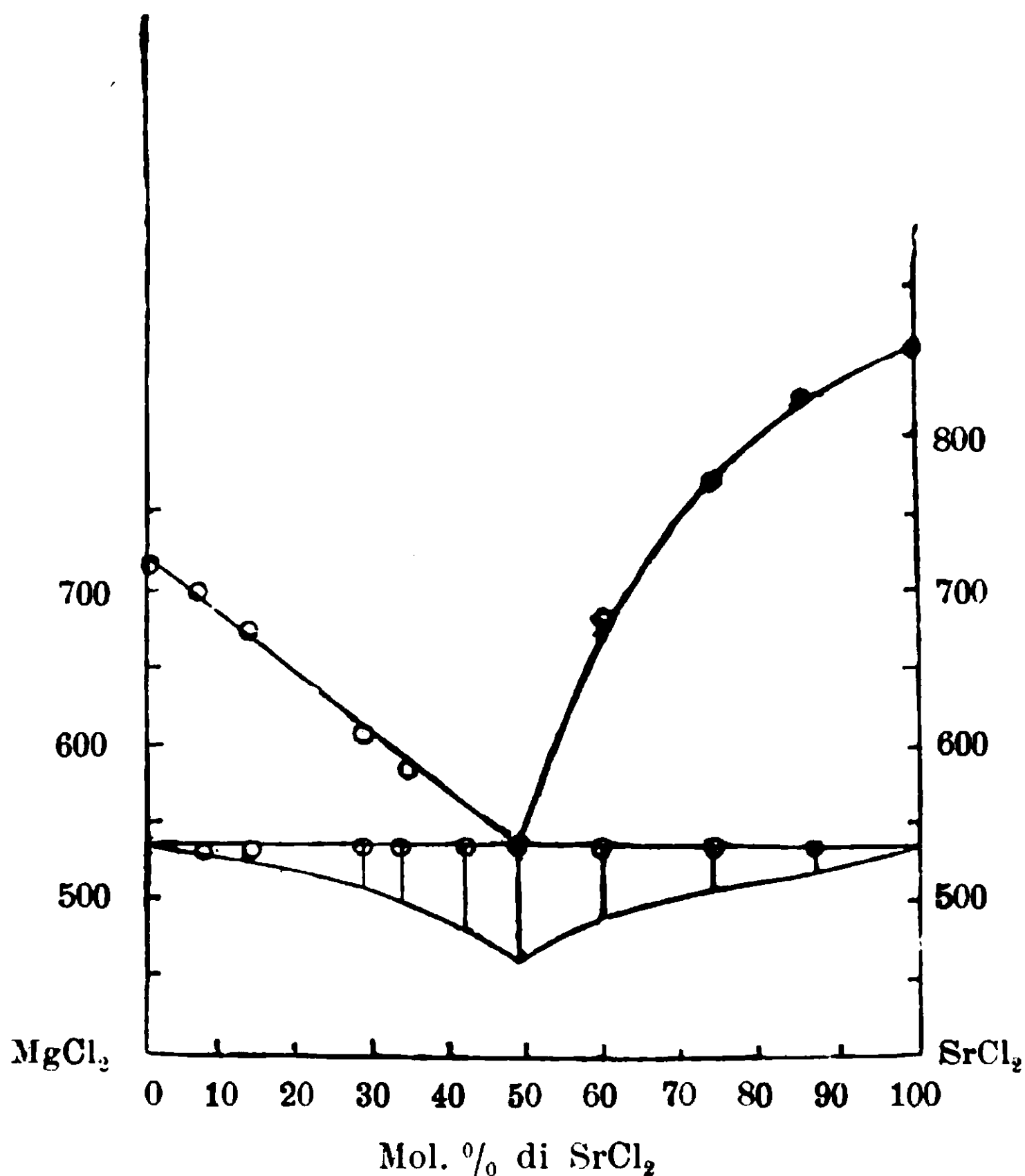



Fig. 24. — Cloruro di magnesio e cloruro di stronzio.

25. — *Il sistema* $SrCl_2$-$ZnCl_2$

Dal punto di solidificazione del cloruro di stronzio la curva di cristallizzazione primaria discende circa a 46 mol. % di cloruro di stronzio, ove si nota un evidentissimo gomito a 476°; indi discende, prima assai lentamente, poi rapidamente, al punto di solidificazione del cloruro di zinco, praticamente, a 100 mol. % di $ZnCl_2$. Tutte le miscele da 46 a 100 mol. % di $SrCl_2$ hanno nella loro curva di raffreddamento un punto d'arresto a 476°, che ha la sua massima durata circa a 50 mol. %. Si noti che per la miscela da 46 a 53.8 mol. % $SrCl_2$ non si nota l'inizio di cristallizzazione, e che il punto di gomito venne individuato per estrapolazione grafica della curva di deposizione primaria delle miscele più ricche in cloruro di stronzio.

Per le miscele da 0 a 47 mol. % di $SrCl_2$ si nota, oltre all'inizio di cristallizzazione, un punto di carattere eutettico, la cui temperatura è di poco inferiore al punto di solidificazione del cloruro di zinco stesso. Coll'aumentare delle percentuali in $SrCl_2$, questo punto si abbassa, e più che un arresto, diviene un rallentamento. Nel diagramma 25 e nella tabella 25 non sono date le durate di questi punti, che non essendo molto regolari, non avrebbero alcun significato.

Con tutta sicurezza si può tuttavia dire che i due sali si combinano, che il composto a cui dànno luogo si decompone alla fusione, e che a questo, verosimilmente, spetta la formula $SrCl_2$-$ZnCl_2$.

Venne già osservato da O. Menge, che il cloruro di zinco, se ri' fuso parecchie volte, dà luogo a fortissimi sopraraffreddamenti; ora io ho osservato che questo avviene non solo per il cloruro di zinco puro, ma anche per le miscele ricche di esso, quando vengano portate ad una temperatura di molto superiore a quella di fusione.

Al contrario, riscaldando le varie miscele fuori del bagno di sabbia ed interrompendo il riscaldamento non appena avvenuta la fusione completa, la miscela cristallizza molto più regolarmente. Se invece si prolunga il riscaldamento, la massa, per raffreddamento, diviene sempre più vischiosa, dimodochè è impossibile l'agitazione,

TABELLA 25ª

Mol. % $SrCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	1° arresto	2° arresto	Durate in secondi del 2° arresto
0,0	275°	—	—	—
3,5	310	270°	—	—
10,0	350	270	—	—
18,7	422	250	—	—
26,6	450	235	—	—
37,9	470	220	—	—
44,6	473	?	—	—
47,0	?	?	476°	—
51,6	?	—	477	190
53,8	?	—	476	150
58,4	580	—	477	100
62,2	620	—	476	80
64,1	650	—	477	60
81,1	752	—	474	40
100,0	872	—	—	—

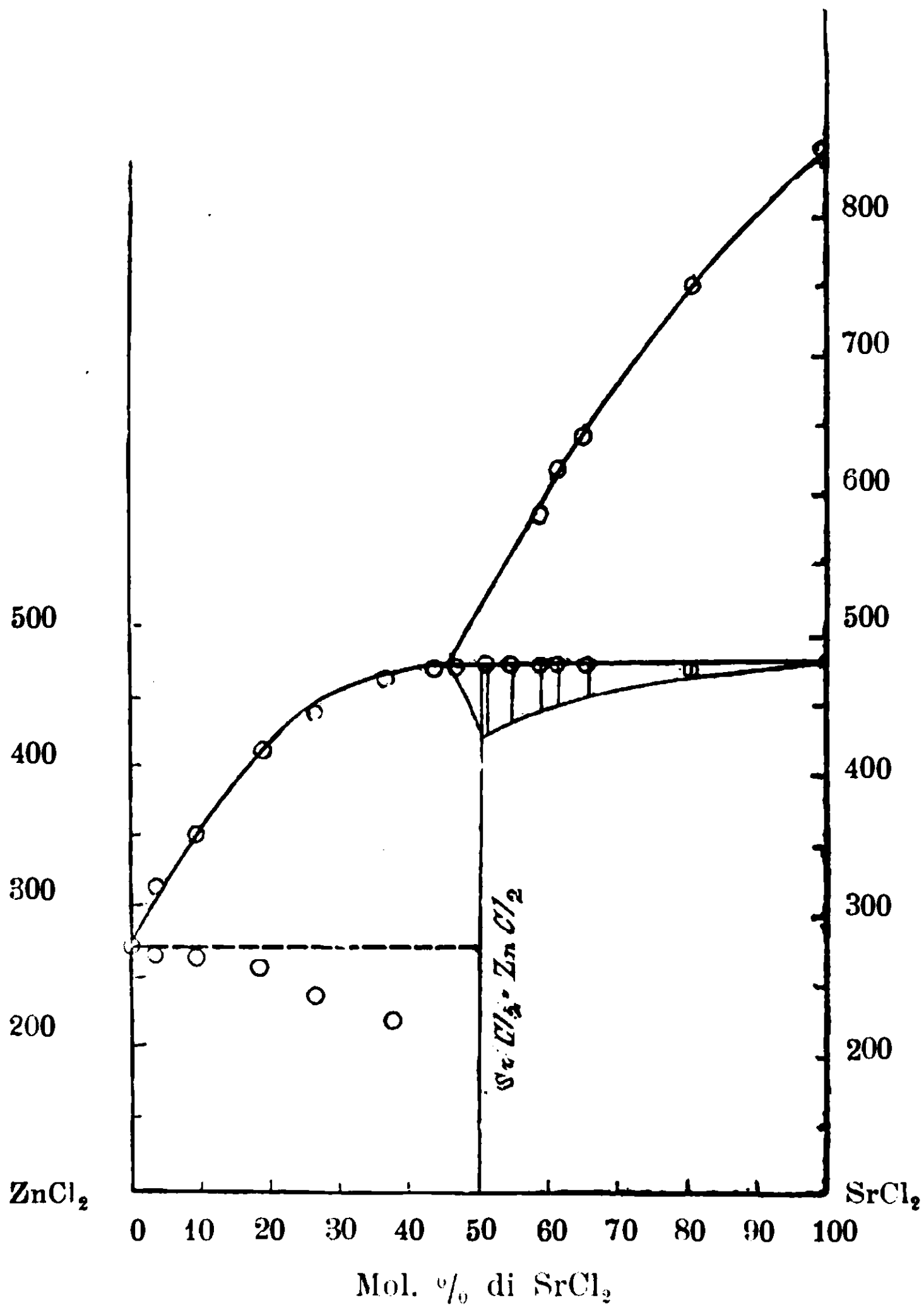



Fig. 25. — Cloruro di zinco e cloruro di stronzio.

sino a che indurisce in una massa vetrosa trasparente, che solamente a temperatura assai bassa diviene cristallina ed opaca.

La miscela eutettica scompare in vicinanza della presunta composizione del composto, ma non si hanno dati sufficienti per stabilire se questo sia dovuto al formarsi di soluzioni solide tra il cloruro di zinco ed il composto stesso, oppure agli inconvenienti sopra esposti.

26. — *Il sistema* $SrCl_2$-$CdCl_2$.

I due componenti sono miscibili solamente allo stato liquido; la miscela eutettica giace a circa 58 mol. % di cloruro di cadmio e a 502°.

TABELLA 26ª

Mol. % di $CdCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Durate in secondi
0	872°	—	—
10	803	493°	20″
20	730	498	40
30	660	500	70
40	590	502	100
50	530	503	120
60	—	503	150
70	525	500	70
80	532	500	40
90	546	489	20
100	568	—	—

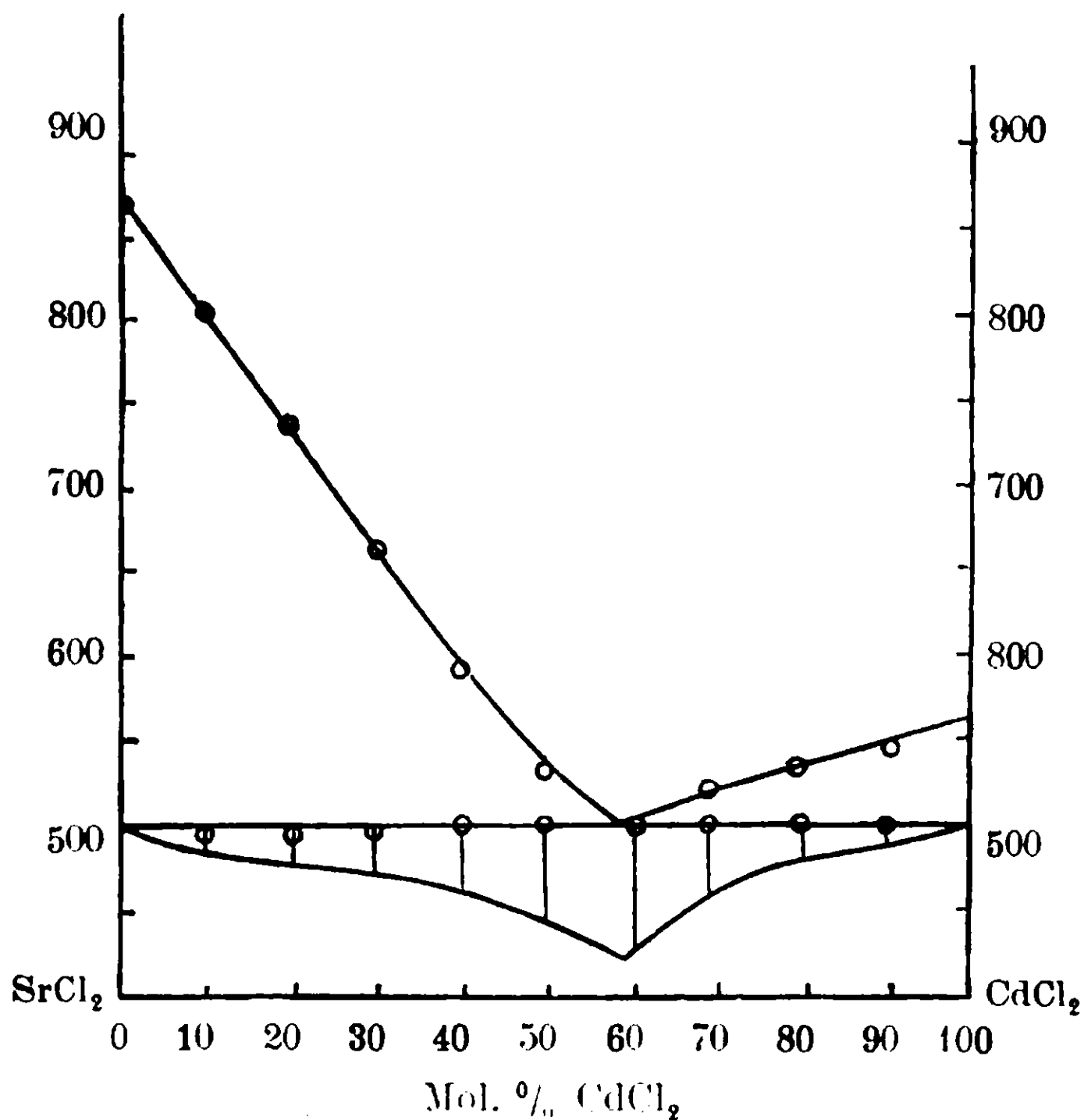



Fig. 26. — Cloruro di stronzio e cloruro di cadmio.

27. — *Il sistema* $SrCl_2$-$PbCl_2$.

I punti di solidificazione di tutte le miscele sono intermedii a quelli dei due componenti, che formano così una serie continua di cristalli misti, il cui intervallo di solidificazione è ben netto solamente per le miscele più ricche di cloruro di piombo.

TABELLA 27ª

Mol. % di $PbCl_2$	Inizio della cristallizz.	Fine della cristallizz.	Intervallo in gradi
0	872°	—	—
10	830	—	—
20	791	—	—
40	715	—	—
50	670	—	—
60	610	—	—
70	560	523°	37°
80	540	510	30
90	525	505	20
95	510	500	10
100	495	—	—

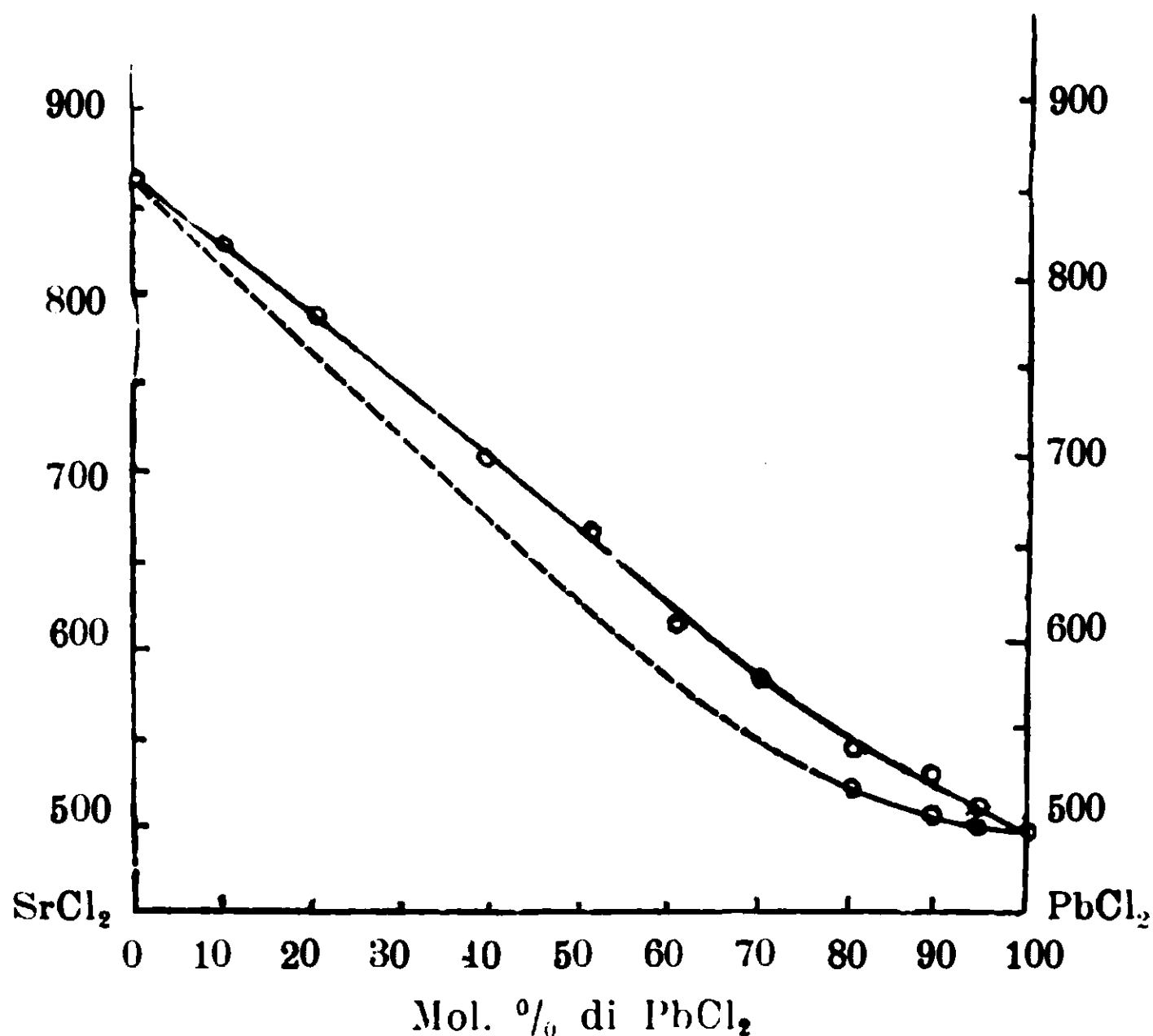



Fig. 27. — Cloruro di stronzio e cloruro di piombo.

28. — *Il sistema* $SrCl_2$-$MnCl_2$.

I componenti sono solamente solubili allo stato liquido; la miscela eutettica giace a 45 mol. % di cloruro manganoso e a 499°.

TABELLA 28ª

Mol. % di $MnCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Durate in secondi
0	872°	—	—
10	800	489°	20″
20	750	498	50
30	630	499	80
40	547	499	100
45	—	499	120
50	509	499	100
60	523	499	70
70	573	499	50
80	593	497	40
90	626	497	20
95	637	496	—
100	650	—	—

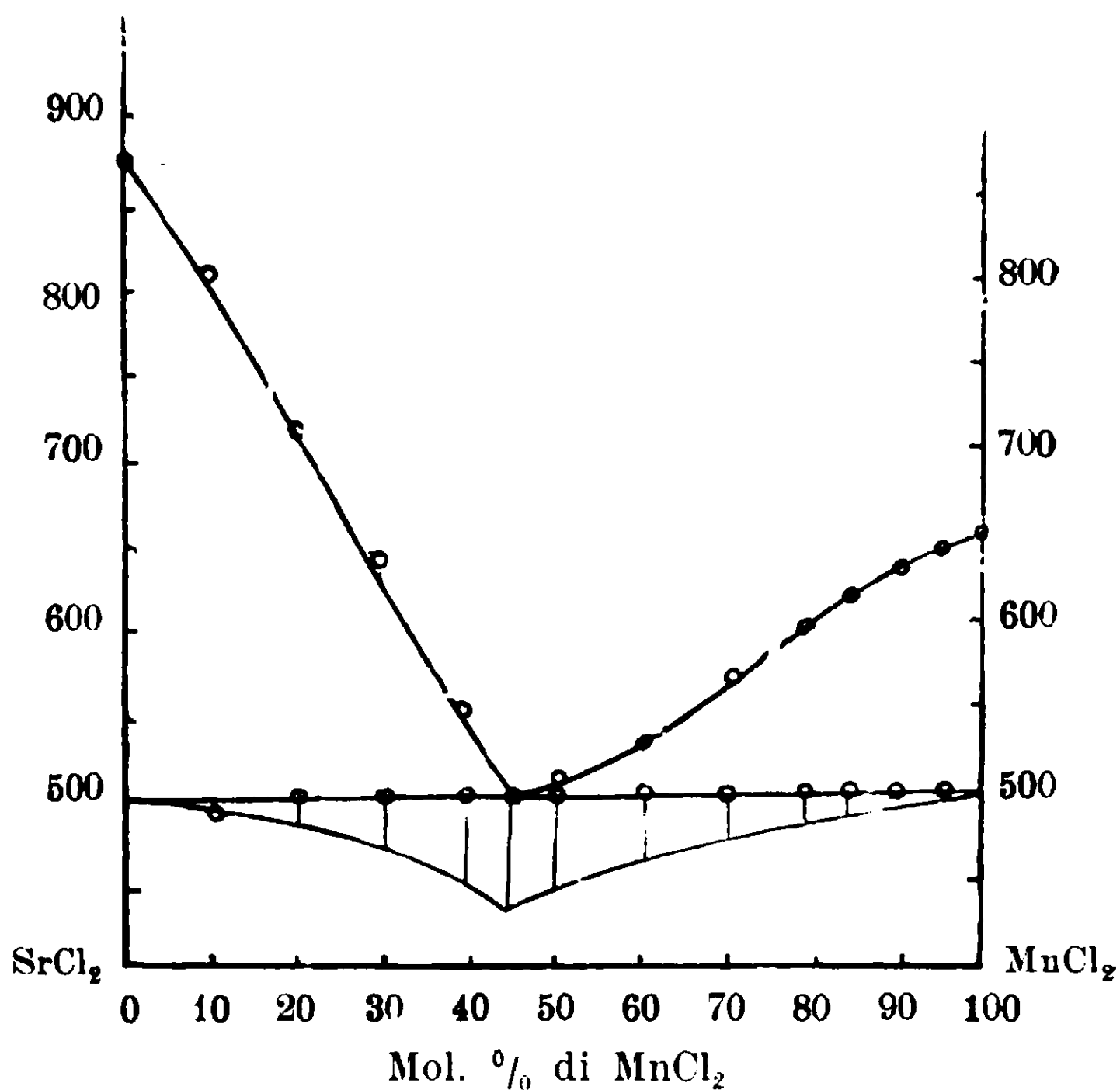



Fig. 28. — Cloruro di stronzio e cloruro manganoso

Vennero impiegati dieci grammi di miscela.

29. — *Il sistema* $BaCl_2$-$MgCl_2$.

Le due curve di deposizione primaria si tagliano in un punto eutettico a 36 mol. % di $BaCl_2$ e a 556° circa. Per le miscele più ricche in $BaCl_2$, p. e. quella a 54.8 mol. %, si nota un arresto a 590° oltre a quello a 556°, e, per quella a 63 mol. % solamente l'arresto a temperatura superiore; per miscele ancor più ricche in cloruro di bario, questo arresto si abbassa di nuovo, fino a raggiungere la temperatura eutettica.

L'interpretazione esatta del sistema riesce difficile anche in causa dei forti sopraraffreddamenti coi quali avviene l'arresto superiore; ma, assai probabilmente, si ha la formazione di un composto decomponibile alla fusione, del quale non si hanno dati sufficienti per stabilirne la composizione.

TABELLA 29ª

Mol. % di $BaCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	1° arresto	2° arresto	Durata in secondi del 2° arresto
0,0	712°	—	—	—
5,6	700	—	555°	—
9,3	690	—	650	30″
17,1	672	—	556	—
24,1	642	—	555	70
28,2	615	—	560	100
32,4	576	—	552	180
42,0	610	—	560	100
54,8	750	590°	560	—
63,7	810	580	—	—
81,4	895	570	—	—
90,3	908	556	—	—
100,0	960	—	—	—

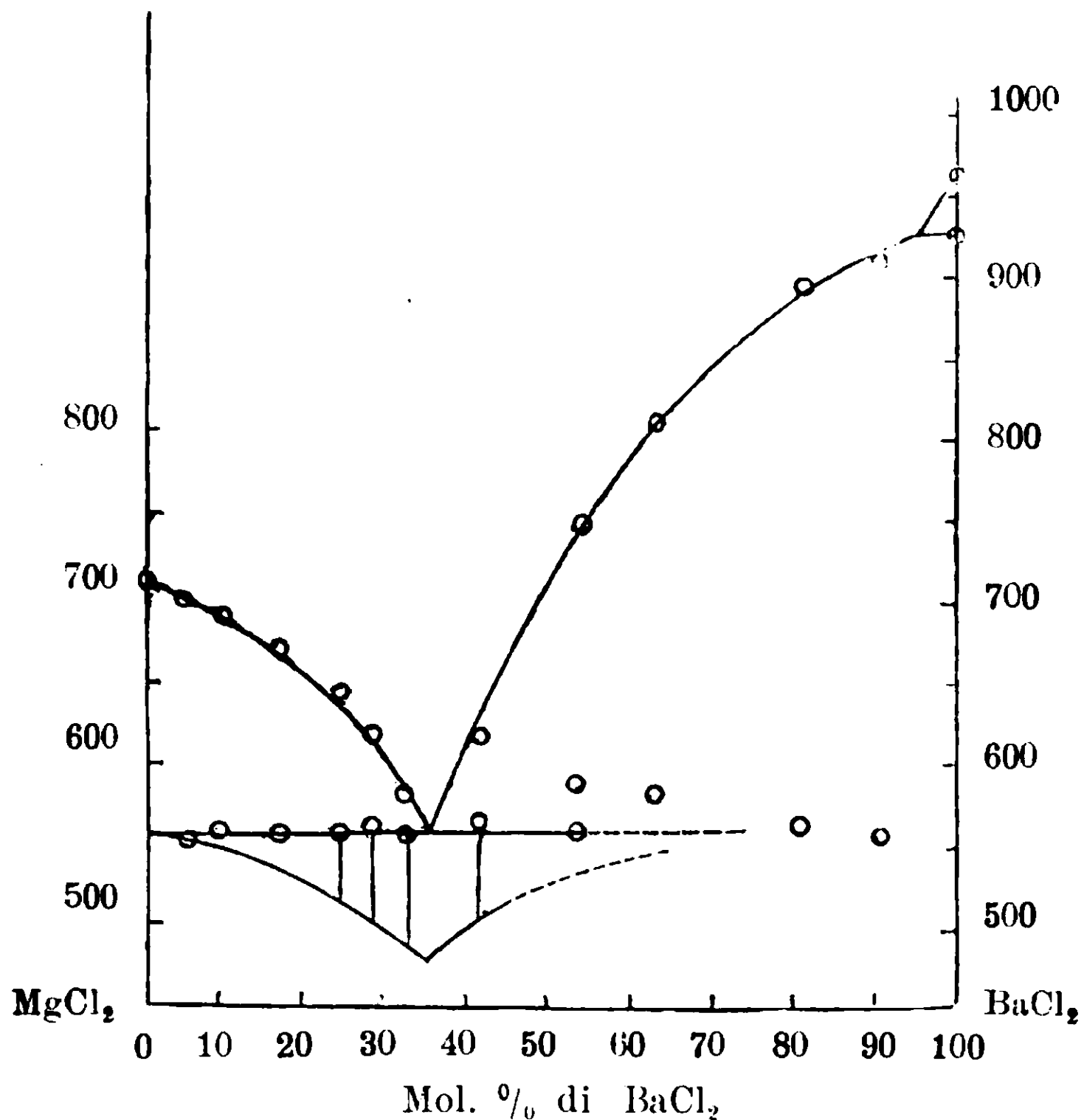



Fig. 29. — Cloruro di magnesio e cloruro di bario.

30. — *Il sistema* $BaCl_2$-$ZnCl_2$.

Il diagramma di solidificazione risulta completamente analogo a quello del sistema $SrCl_2$-$ZnCl_2$: anche in questo caso il composto che si forma ha la composizione $BaCl_2$-$ZnCl_2$.

La temperatura di formazione di quest'ultimo è leggermente più bassa di quella del composto $SrCl_2$-$ZnCl_2$, 470°. Lo scomparire dell'arresto eutettico in vicinanza del composto dalla parte del cloruro di zinco è ancor più accentuato che non nel caso precedente.

TABELLA 30ª

Mol. % $BaCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Primo arresto	Secondo arresto	Durata in secondi del 1° arresto	Trasformaz. di $BaCl_2$
0,0	275°	—	—	—	—
3,7	356	270°	—	—	—
11,4	392	240	—	—	—
18,0	415	242	—	—	—
25,5	462	240	—	—	—
39,0	468	?	—	—	—
42,1	470	?	—	—	—
50,8	470	—	470°	120″	—
53,4	535	—	470	80	—
58,0	645	—	470	80	—
65,7	710	—	470	70	—
80,7	830	—	471	60	—
91,8	904	—	470	40	—
93,0	918	—	470	30	—
96,2	936	—	470	—	923°
100,0	960	—	—	—	923

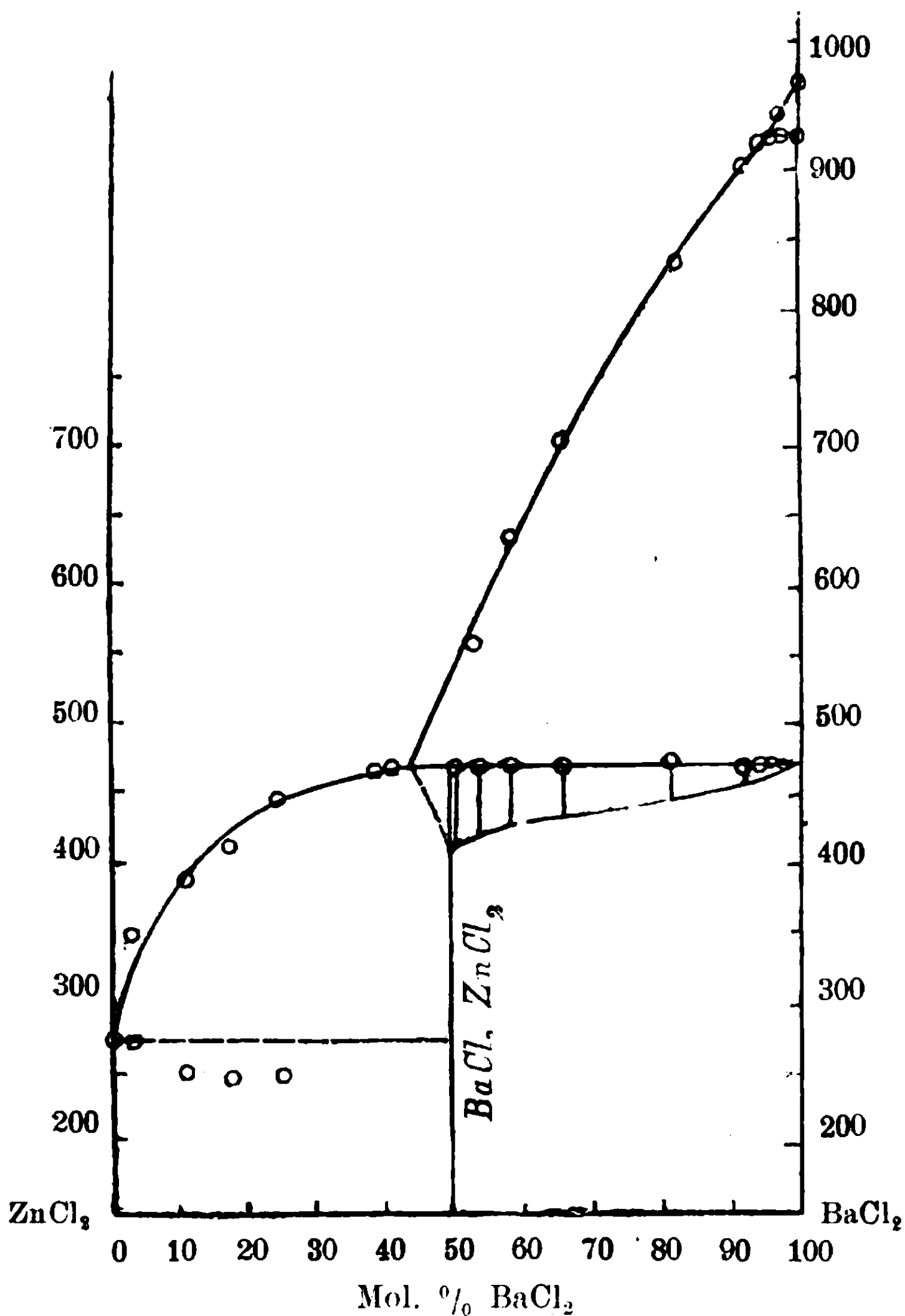



Fig. 30. — Cloruro di bario e cloruro di zinco.

Conviene notare, benchè un confronto non sia possibile, per le ragioni più volte accennate, come per via umida fosse già stato preparato un sale doppio $BaCl_2$-$ZnCl_2$ + $4H_2O$ (1); mentre, a quanto consta, non era noto alcun composto del cloruro di stronzio col cloruro di zinco.

31. — *Il sistema* $BaCl_2$-$CdCl_2$.

L'assenza di cristalli misti dalla parte del cloruro di bario è confermata dal fatto che il punto di trasformazione di questo per la

(1) Warner, J. B. 1873, pag. 665.

miscela a 3 mol. % di cloruro di cadmio giace ancora a 923°. La miscela eutettica giace a 57 mol. % circa di $CdCl_2$ e a 450°.

TABELLA 31ª

Mol. % di $CdCl_2$	Temperature di cristallizzaz. eutettica	Temperature di cristallizzaz. primaria	Durate in secondi	Punto di trasformazione di $BaCl_2$
0	960°	—	—	923°
3	935	427°	—	923
5	910	430	—	—
10	880	447	20″	—
20	825	451	40	—
30	750	445	40	—
40	650	446	50	—
50	470	450	70	—
60	454	450	150	—
70	483	449	60	—
80	520	448	30	—
90	547	448	20	—
95	555	443	—	—
100	568	—	—	—

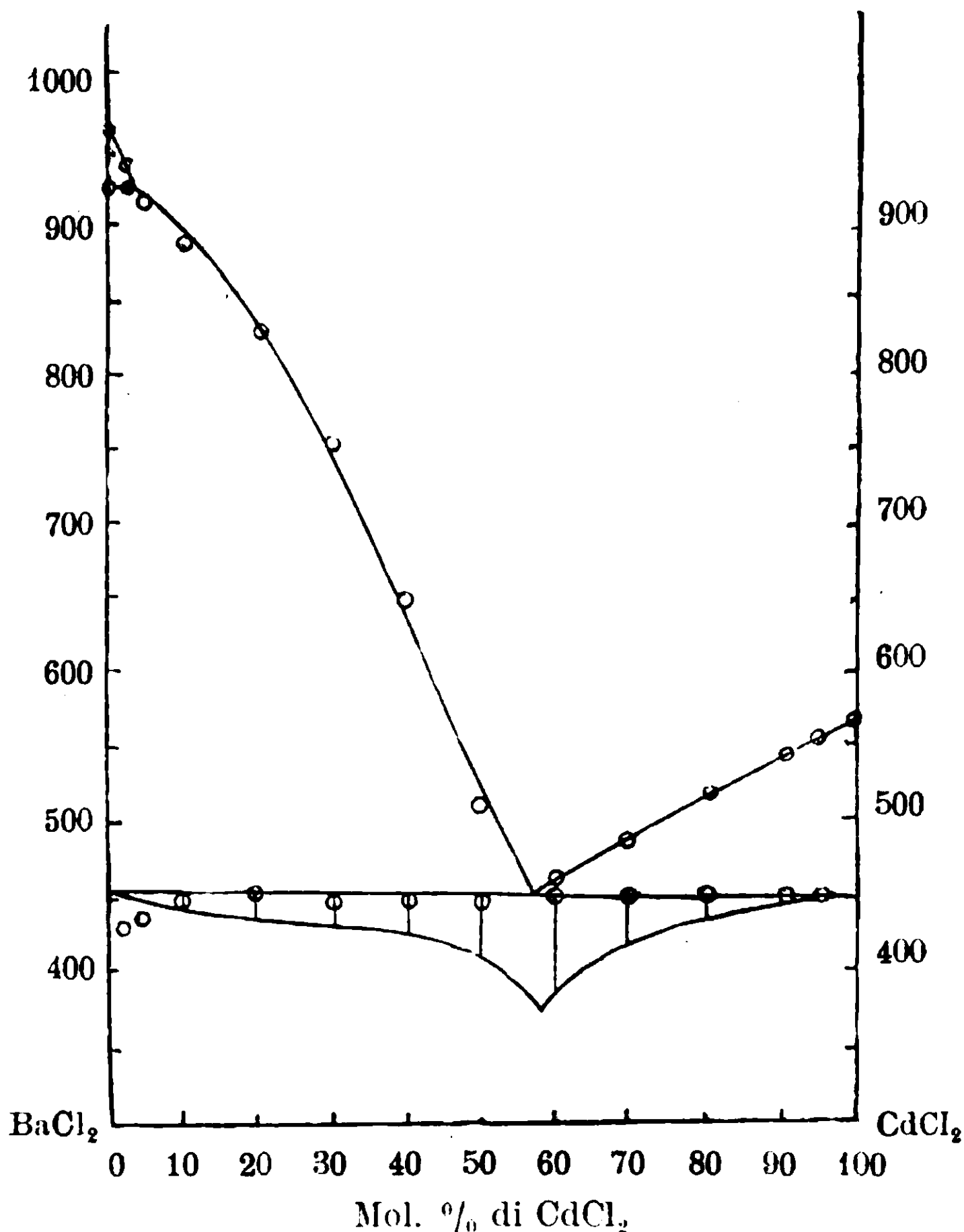



Fig. 31. — Cloruro di bario e cloruro di cadmio.

Il sistema era già stato in parte esperimentato da Ruff e Plato [1] la temperatura più bassa data da questi esperimentatori è 480°.

32. — *Il sistema* $BaCl_2$ - $PbCl_2$.

Già dalle poche miscele esperimentate da Ruff e Plato (l. c.) si poteva dedurre la formazione di cristalli misti. I punti di solidificazione di questi sono intermedii a quelli dei componenti. Essendo il punto di trasformazione del cloruro di bario (923°) molto vicino al punto di solidificazione (960°), e venendo quest'ultimo rapidamente abbassato per aggiunta di anche piccole quantità di cloruro di piombo, risulta assai difficile seguirlo.

(1) Ber. d. d. Chem. Gesch., **36**, 2, 2357, 1903.

Si noti, inoltre, che appunto delle miscele ricche in cloruro di bario è netto solamente l'inizio dell'intervallo di cristallizzazione dei cristalli misti, ma non la fine.

Le curve di raffreddamento a 3 e a 5 mol. % di cloruro di piombo mostrano un netto gomito a 912° oltre al rallentamento dovuto all'inizio di cristallizzazione, e già la curva di raffreddamento della miscela a 10 mol. % di cloruro di piombo ha un solo rallentamento che comincia a 906°.

TABELLA 32ª

Mol. % di $PbCl_2$	Inizio della cristallizzazione	Fine della cristallizzazione	Intervallo in gradi	Punto di trasformazione di $BaCl_2$
0	960°	—	—	923°
3	940	—	—	912
5	928	—	—	913
10	906	—	—	—
20	860	—	—	—
30	800	—	—	—
40	750	—	—	—
50	700	—	—	—
60	620	—	—	—
70	570	525°	45°	—
80	548	512	36	—
90	514	500	14	—
100	495	—	—	—

Fig. 32. — Cloruro di bario e cloruro di piombo.

Con ogni probabilità in questo caso si è in presenza del tipo quinto di Roozeboom [1] di trasformazione nei cristalli misti, che è in parte idealizzato nella figura 6. La temperatura di 912° sarebbe quindi la più bassa temperatura alla quale possono esistere i cristalli misti tra il cloruro di piombo e il cloruro di bario α.

Vennero usati sempre venti grammi di miscela.

33. — *Il sistema* $BaCl_2$ - $MnCl_2$.

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro di bario sino a 540° e a 52 molecole °/₀ di cloruro manganoso ove si nota un evidente gomito, per ridiscendere poi a 503° ad un punto eutettico a 63 molecole °/₀ di cloruro manganoso, e risalire quindi al punto di solidificazione del cloruro manganoso puro. Per tutte le miscele da 10 a 52 molecole °/₀ nelle curve di raffreddamento si nota un punto di arresto che oscilla da 533° a

(1) Zeitsch. f. phys. Ch., **30**, (426) 1899.

554°, la cui durata non è calcolabile in causa dei frequenti sopraraffreddamenti; oltre a questo per quasi tutte queste miscele si nota ancora l'arresto eutettico a 503°.

Assai verosimilmente l'arresto tra 533° e 544° è dovuto alla formazione di un composto decomponibile alla fusione, la cui composizione non si può dedurre nè dalle durate di arresto nè dallo scomparire dell'eutettico esattamente, ma che tuttavia deve essere compresa tra 30 e 40 mol. °/₀ di cloruro manganoso. La miscela eutettica giace circa a 64 mol. °/₀ di $MnCl_2$.

TABELLA 33ª

Mol. °/₀ di $MnCl_2$	Temperature di cristall. primaria	1° arresto	2° arresto	Durate del secondo arresto	Punto di trasform. di $BaCl_2$
0	960°	—	—	—	923°
3	943	540°	—	—	923
10	904	?	500°	—	—
20	853	533	—	—	—
30	770	534	497	30″	—
35	720	554	493	—	—
40	667	554	496	—	—
45	?	534	495	40	—
50	554	—	498	50	—
55	532	—	505	100	—
60	520	—	506	100	—
65	?	—	503	120	—
70	556	—	508	100	—
80	595	—	504	80	—
90	623	—	498	50	—
95	693	—	495	10	—
100	650	—	—	—	—

Mol. % di $MnCl_2$

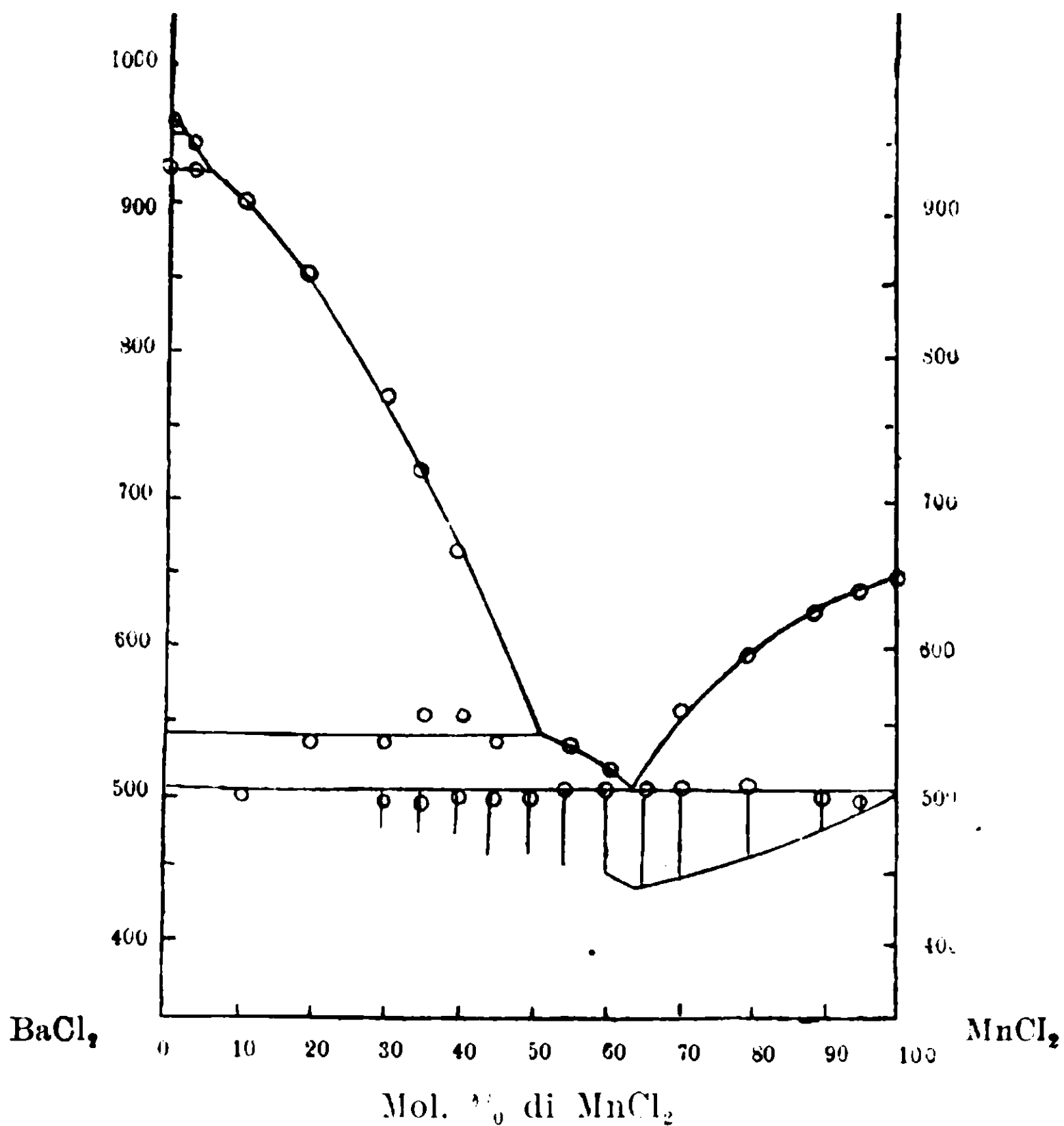



Fig. 33. — Cloruro di bario e cloruro manganoso.

34. — *Il sistema* $MgCl_2$ - $MnCl_2$.

I due componenti sono completamente solubili tanto allo stato liquido quanto allo stato solido.

Tutte le miscele cristallizzano in un intervallo assai ristretto, a temperature intermedie a quelle dei componenti.

TABELLA 34ª

Molecole % di $MnCl_2$	Inizio di cristallizzaz.
0,0	712°
16,3	708
24,7	699
31,2	688
43,4	680
55,0	672
64,7	667
85,9	656
88,4	652
95,0	652
100,0	650

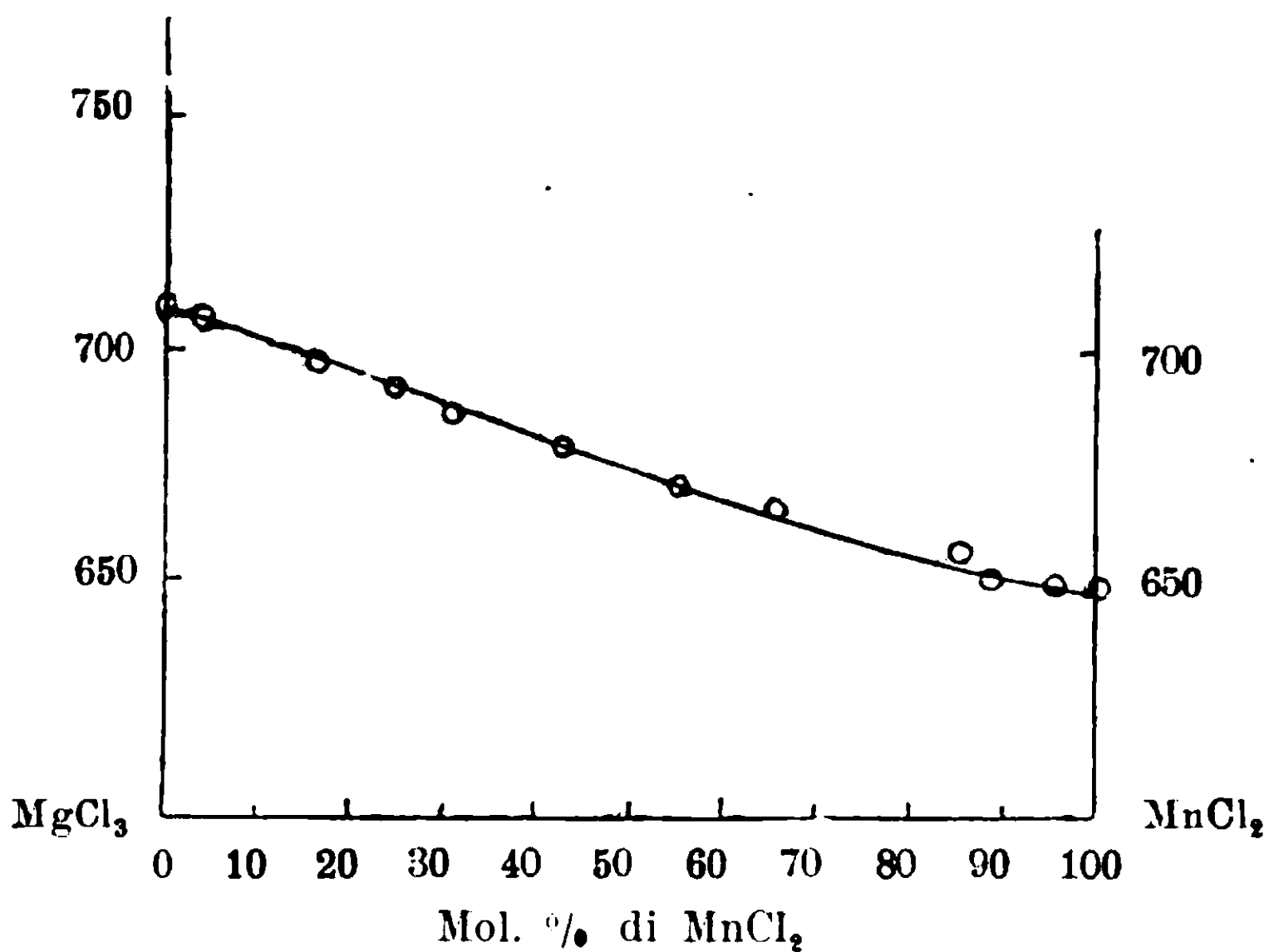



Fig. 34. — Cloruro di magnesio e cloruro manganoso.

35. — *Il sistema* $ZnCl_2$ - $HgCl_2$.

Si può dire che i due sali sono incompletamente solubili anche allo stato liquido.

Costruendo la curva di raffreddamento delle varie miscele, si trova un arresto alla stessa temperatura 275-276°, che sono appunto i punti di solidificazione dei due sali. Osservando la provetta ove

avviene la fusione, quando tutta la massa è fusa, si possono chiaramente vedere due strati liquidi: uno inferiore, di cloruro mercurico, ed uno superiore di cloruro di zinco; quando poi tutta la massa è solidificata, si possono meccanicamente separare le due masse sovrapposte. Da saggi analitici si potè accertare che in esse sono contenute, rispettivamente, tracce di cloruro di zinco e tracce di cloruro mercurico.

Le miscele poterono essere riscaldate ben poco al disopra del loro punto di fusione, data la grande vicinanza di questo col punto di ebollizione del cloruro mercurico, la tensione di vapore del quale non viene abbassata per aggiunte di cloruro di zinco pel fatto che questo vi è quasi insolubile anche allo stato fuso.

36. — *Il sistema* $ZnCl_2$ - $MnCl_2$.

La curva di deposizione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro manganoso a quello del cloruro di zinco, praticamente, a 100 mol. % di cloruro di zinco. La temperatura dell'arresto eutettico coincide con quella di solidificazione di $ZnCl_2$, ma però decresce coll'aumentare della percentuale di cloruro manganoso. Pare tuttavia lecito il concludere che i dne sali non dànno soluzioni solide, o le dànno in rapporti limitatissimi.

TABELLA 35ª

Mol. % di $MnCl_2$	Temperature di cristallizz. eutettica	Temperature di cristallizz. eutettica	Durate in secondi
0,0	275°	—	—
5,4	295	275°	120″
12,0	350	276	90
22,7	390	276	80
30,5	452	267	70
52,3	496	265	60
57,3	530	250	60
70,5	566	230	-
80,5	590	240	—
90.2	610	230	—
100,0	650	—	—

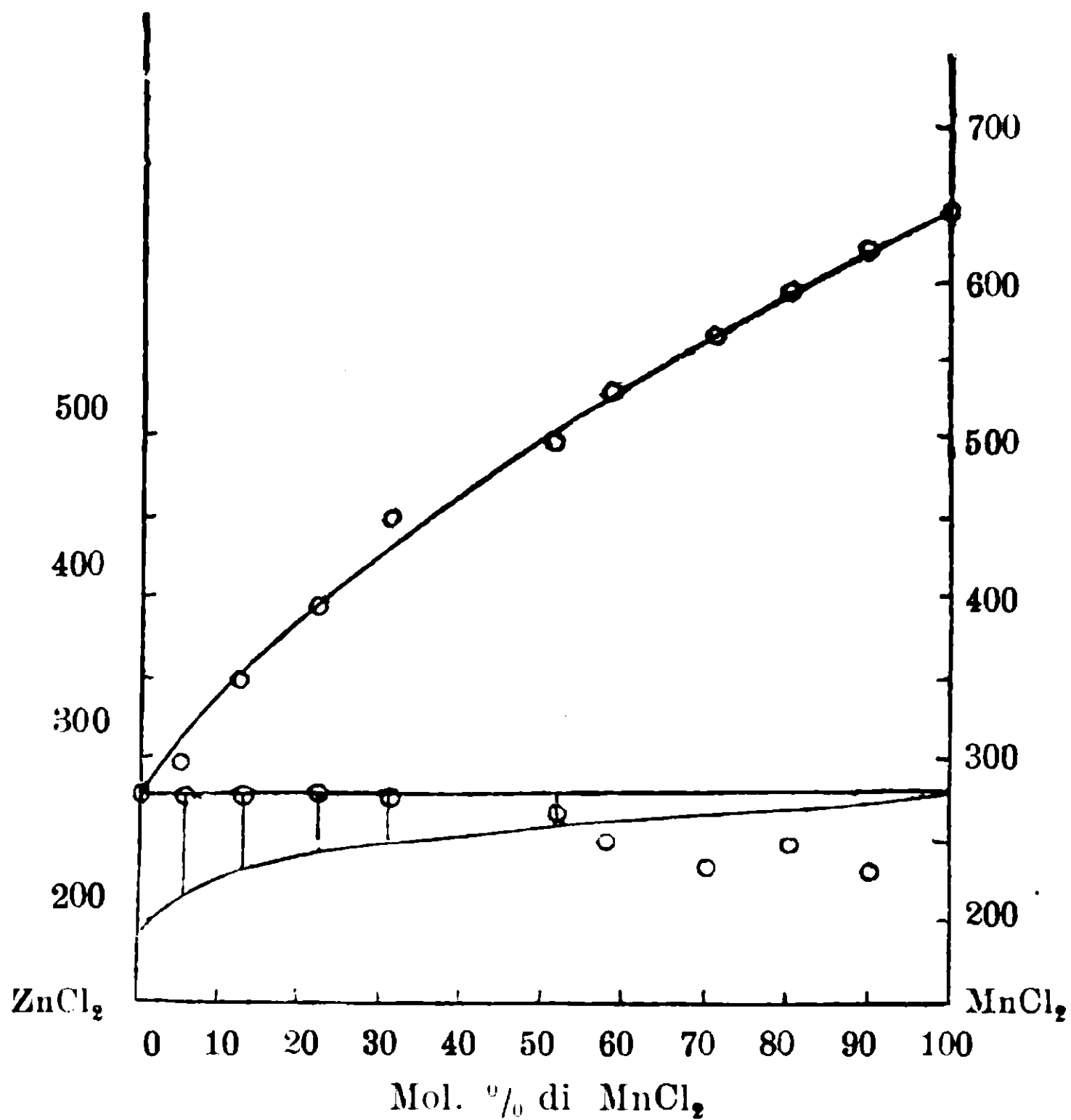



Fig. 35. — Cloruro di zinco e cloruro manganoso.

37. — *Il sistema* CdI_2 - HgI_2.

I punti di solidificazione di tutte le miscele sono intermedi a quelli dei componenti, che formano così una serie continua di cristalli misti, dei quali si potè cogliere con sicurezza solo l'inizio di cristallizzazione.

TABELLA 36ª

Molecole °/₀ di HgI_2	Inizio della cristallizzazione	Trasformaz. di HgI_2
0	380°	—
10	366	—
20	345	—
30	334	—
40	325	—
50	314	—
60	309	—
70	300	105°
80	290	118
90	270	124
100	253	128

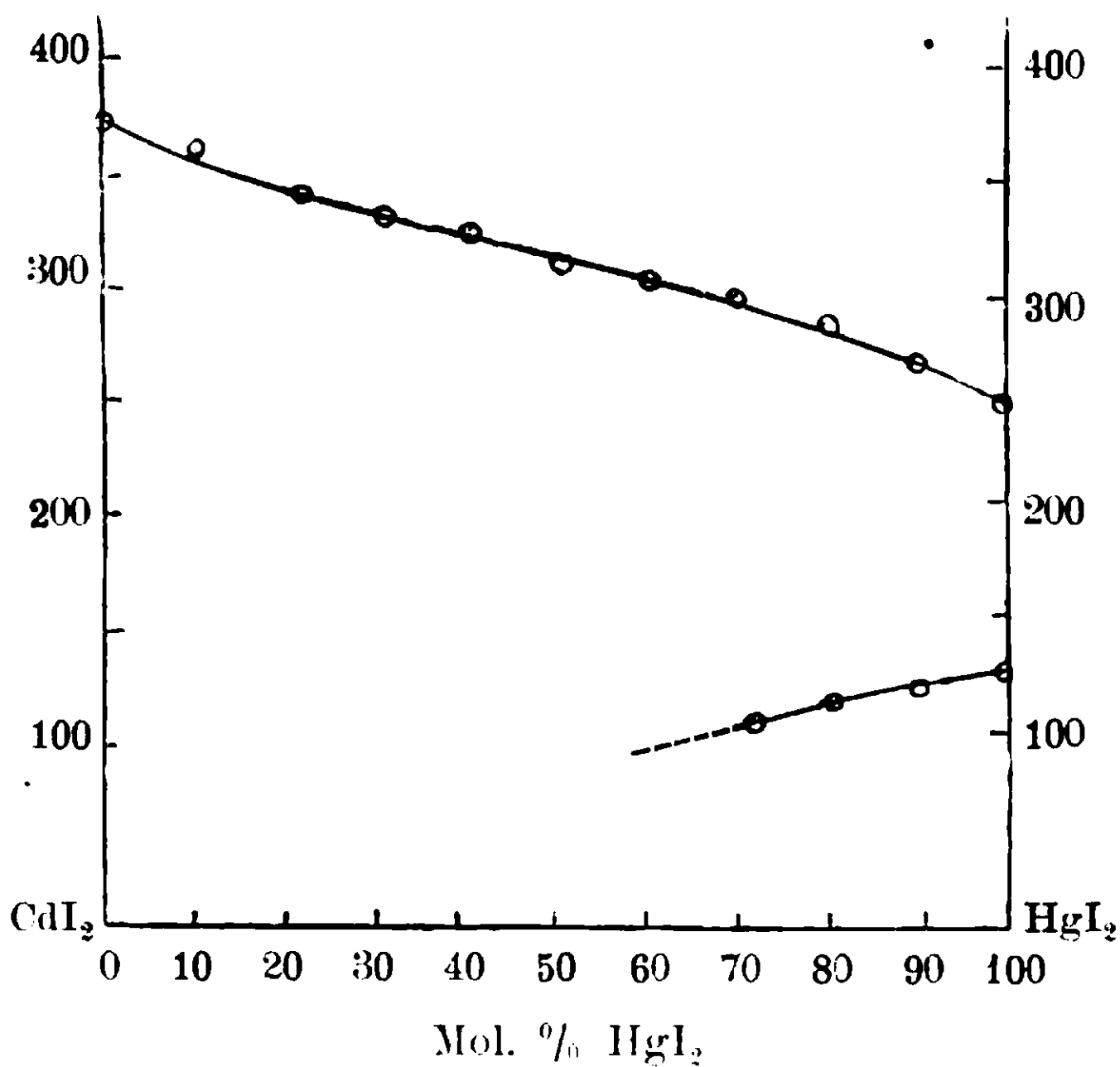



Fig. 36. — Ioduro di cadmio e ioduro di mercurio.

Il punto di trasformazione dell'ioduro di mercurio potè essere seguito soltanto sino a miscele contenenti 30 mol. °/₀ di ioduro di cadmio e si nota nelle curve di raffreddamento con deboli gomiti.

38. — *Il sistema* $SnCl_2$ - $CdCl_2$.

Dal punto di solidificazione del cloruro di cadmio, la curva di cristallizzazione primaria scende sino ad un punto eutettico a 90 molecole °/₀ di cloruro stannoso e a 233° per risalire poi al punto di solidificazione del cloruro stannoso stesso.

L'arresto eutettico, rispettivamente a 5 e a 95 mol. °/₀ di $SnCl_2$, ha durata sufficientemente apprezzabile, da poter dedurre che i due componenti non siano solubili allo stato solido.

TABELLA 37ª

Mol. °/₀ $SnCl_2$	Temperatura di cristallizz. primaria	Temperatura eutettica	Durata eutettica
0	568°	—	—
5	560	233°	?
10	550	233	40″
20	525	231	50
30	507	233	80
40	478	235	100
50	441	238	120
60	415	232	160
70	360	235	170
80	286	233	180
85	270	235	200
90	eut.	233	210
95	240	233	100
100	250	—	—

Fig. 37.

39. — *Il sistema* $CdCl_2$ - $PbCl_2$.

Il sistema venne già esperimentato da G. Hermann [1]. La temperatura di cristallizzazione eutettica secondo questo esperimentatore giace a 585°, cioè un po' più bassa di quella da me trovata; tuttavia le concentrazioni eutettiche praticamente coincidono.

[1] Zeit. f. an. Chem. **71**, (264) 1911.

TABELLA 38ª

Mol. % di $PbCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature dell'arresto eutettico	Durate in secondi
0	568°	—	—
5	555	384°	—
10	543	385	20″
20	524	385	30
30	510	388	50
40	472	390	60
50	428	390	80
60	400	389	90
65	eut.	389	120
70	405	389	60
80	440	389	30
90	460	385	20
95	485	385	—
100	495	—	—

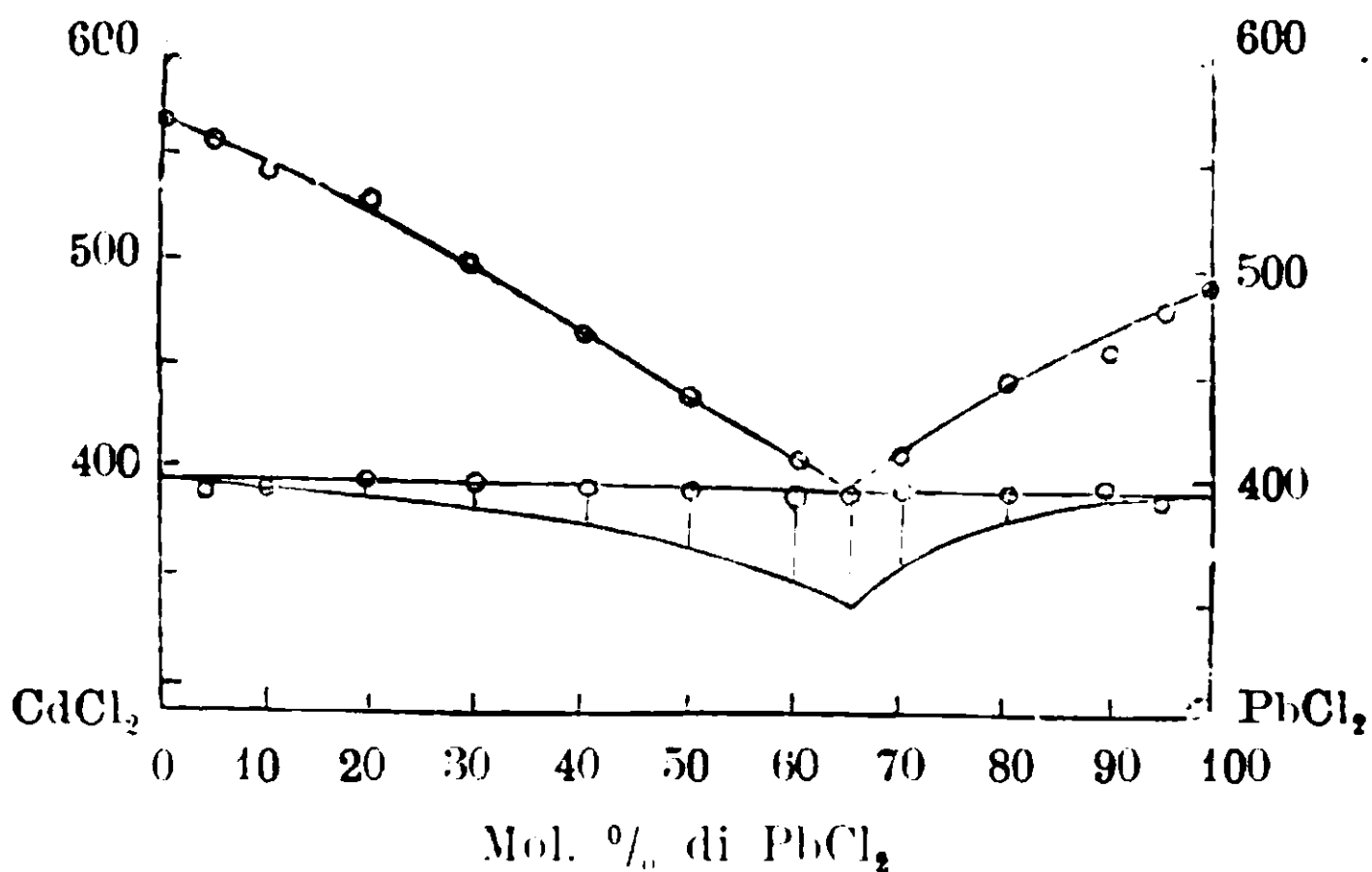



Fig. 38. — Cloruro di cadmio e cloruro di piombo.

40. — *Il sistema* $CdCl_2$ - $MnCl_2$.

Le miscele fuse dei due componenti cristallizzano tutte tra i punti di solidificazione dei due componenti, dando origine ad una serie continua di cristalli misti, con netto intervallo di cristallizzazione.

TABELLA 39ª

Mol. % $CdCl_2$	Inizio di cristallizz.	Fine di cristallizz.	Intervallo di cristallizz.
0	650°	—	—
10	640	630°	10°
20	624	609	13
30	617	603	14
40	606	589	17
50	601	582	19
60	591	577	14
70	583	574	9
80	573	570	6
90	570	568	5
100	568	—	—

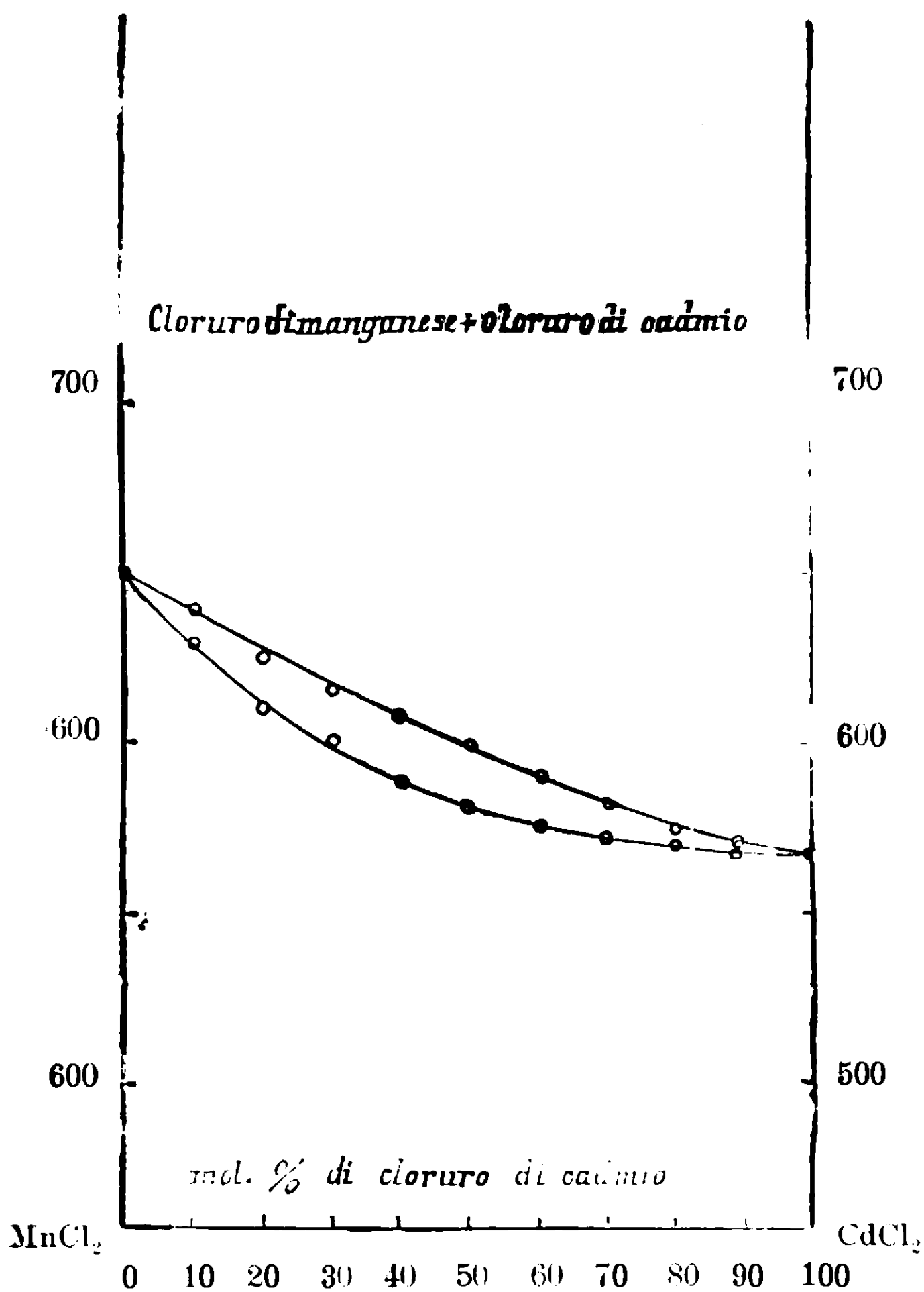



Fig. 39. — Cloruro manganoso e cloruro di cadmio.

41. — *Il sistema* $HgBr_2$ - $PbBr_2$.

Fu possibile esperimentare miscele da 0 a 83,8 mol. °/₀ di bromuro di piombo; per miscele più ricche la massa entra in ebollizione prima che tutto il bromuro di piombo sia fuso.

Molto verosimilmente il bromuro di mercurio non scioglie allo stato solido il bromuro di piombo. Non si può però dire se il bromuro di piombo sciolga allo stato solido il bromuro di mercurio, ma certamente una quantità inferiore a 16,2 mol. °/₀ di $HgBr_2$, poichè a questa concentrazione l'arresto eutettico è ancora ben evidente.

La miscela eutettica giace a 5 mol. °/₀ di bromuro di piombo e a 232°.

TABELLA 40ª

Mol. °/₀ di $PbBr_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Durata in secondi
0,0	238°	—	—
2,5	236	232°	40″
0,5	eut.	232	200
0,6	240	233	120
7,5	244	234	100
10,0	252	232	80
20,0	271	233	70
30,4	279	232	80
41,2	283	232	60
51,1	289	232	50
63,0	301	232	40
73,3	214	232	30
83,8	322	232	20
100,0	366	—	—

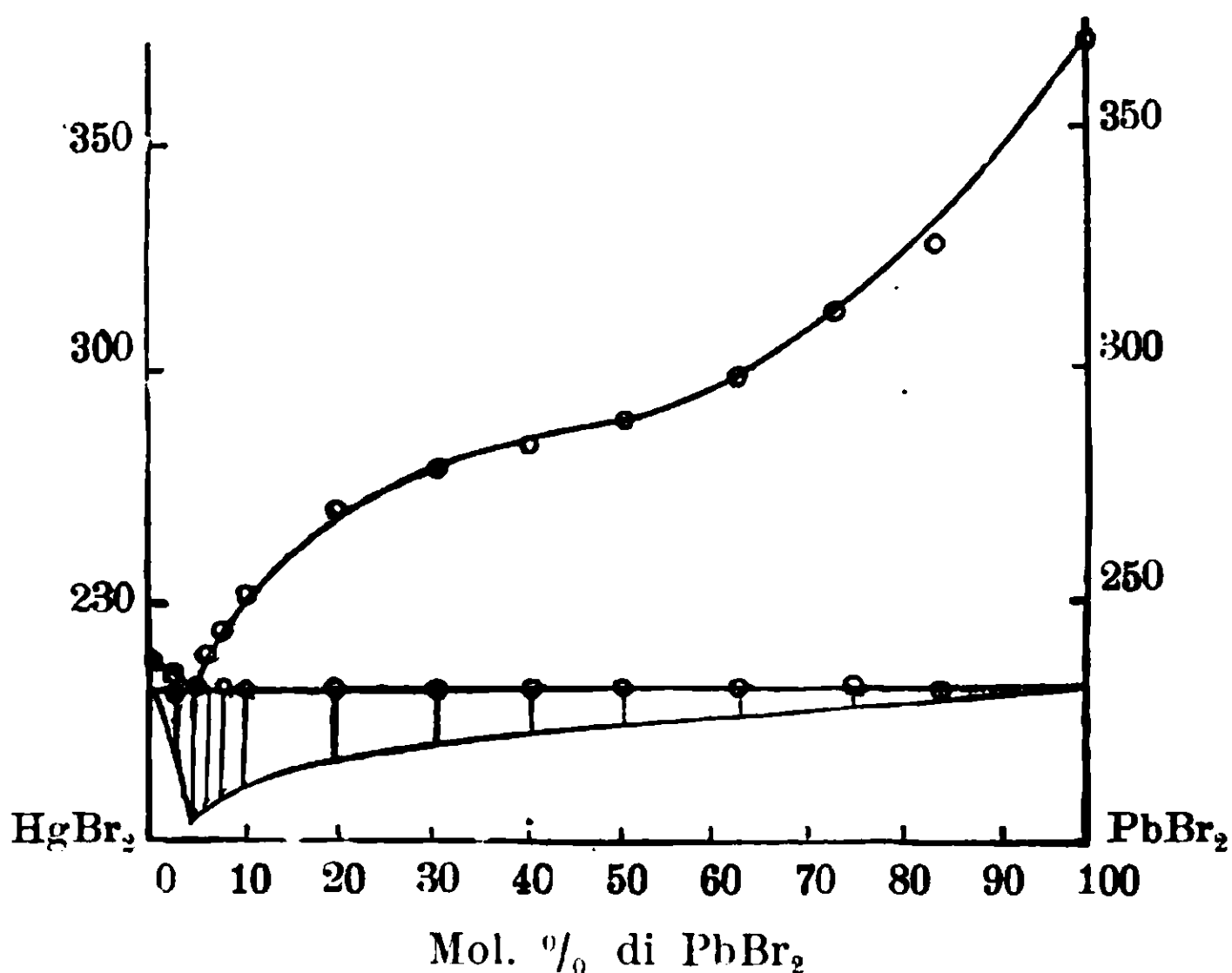



Fig. 40. — Bromuro di mercurio e bromuro di piombo.

42. — *Il sistema* $SnCl_2$ - $PbCl_2$.

Le miscele fuse di cloruro stannoso e di cloruro di piombo solidificano a temperature intermedie ai punti di solidificazione dei componenti dando una serie continua di cristalli misti, il cui intervallo di cristallizzazione è assai stretto; tuttavia dalle curve di cristallizzazione questo intervallo risulta molto netto.

TABELLA 41ª

Mol. °/₀ $PbCl_2$	Inizio di cristallizz.	Fine di cristallizz.	Intervallo di cristallizz.
0,	250°	—	—
7,06	270	259°	11°
14,6	298	287	11
22,7	328	319	9
31,0	350	339	11
40,7	378	378	8
50,30	403	393	10
61,3	430	420	10
73,1	450	440	10
85,8	473	461	12
100,0	495	—	—

Fig. 41.

43. Il sistema $SnCl_2$-$MnCl_2$

La miscela eutettica giace a 95 mol. % di $SnCl_2$ e a 233°.

TABELLA 42ª

Mol. % $SnCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperatura eutettica	Durata arresto eutettico
0	650°	—	—
10	630	225°	30″
20	607	224	50
30	582	224	70
40	549	225	80
50	516	230	90
60	478	230	100
70	423	231	120
80	370	231	130
90	300	232	150
95	eut.	233	200
98	240	231	30
100	250	—	—

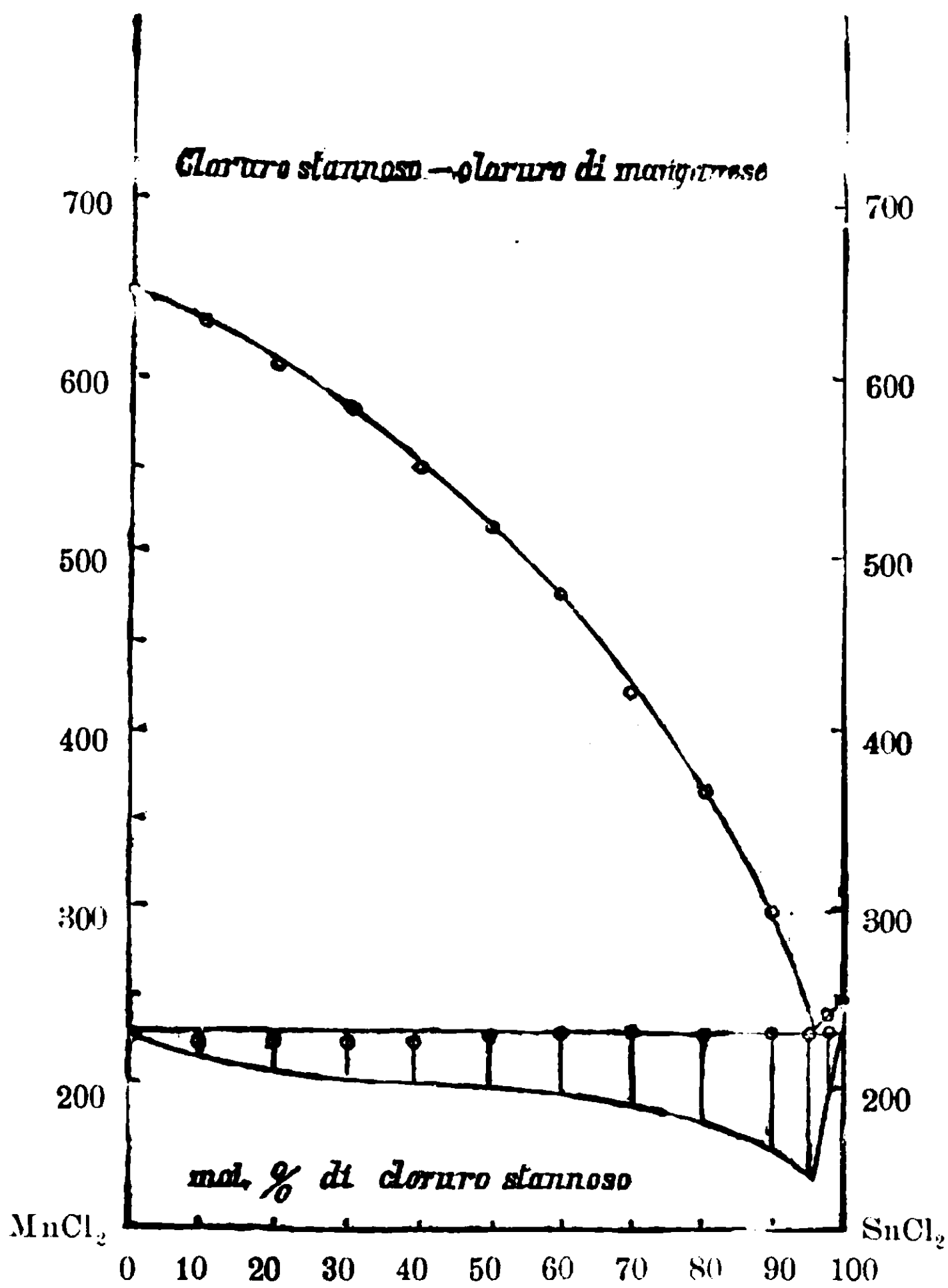



Fig. 42.

44. — *Il sistema* $PbCl_2$ - $MnCl_2$.

I due componenti si sciolgono solo allo stato liquido, la miscela eutettica giace circa a 70 mol. % di cloruro di piombo e a 408°.

TABELLA 43ª

Mol. % $PbCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperatura eutettica	Durata temperatura eutettica
0	650°		—
5	635	395°	—
10	627	401	30″
20	600	403	50
30	574	400	60
40	540	408	70
50	510	408	90
60	463	408	110
70	—	408	160
80	429	408	70
90	460	406	50
95	485	406	20
100	495	—	—

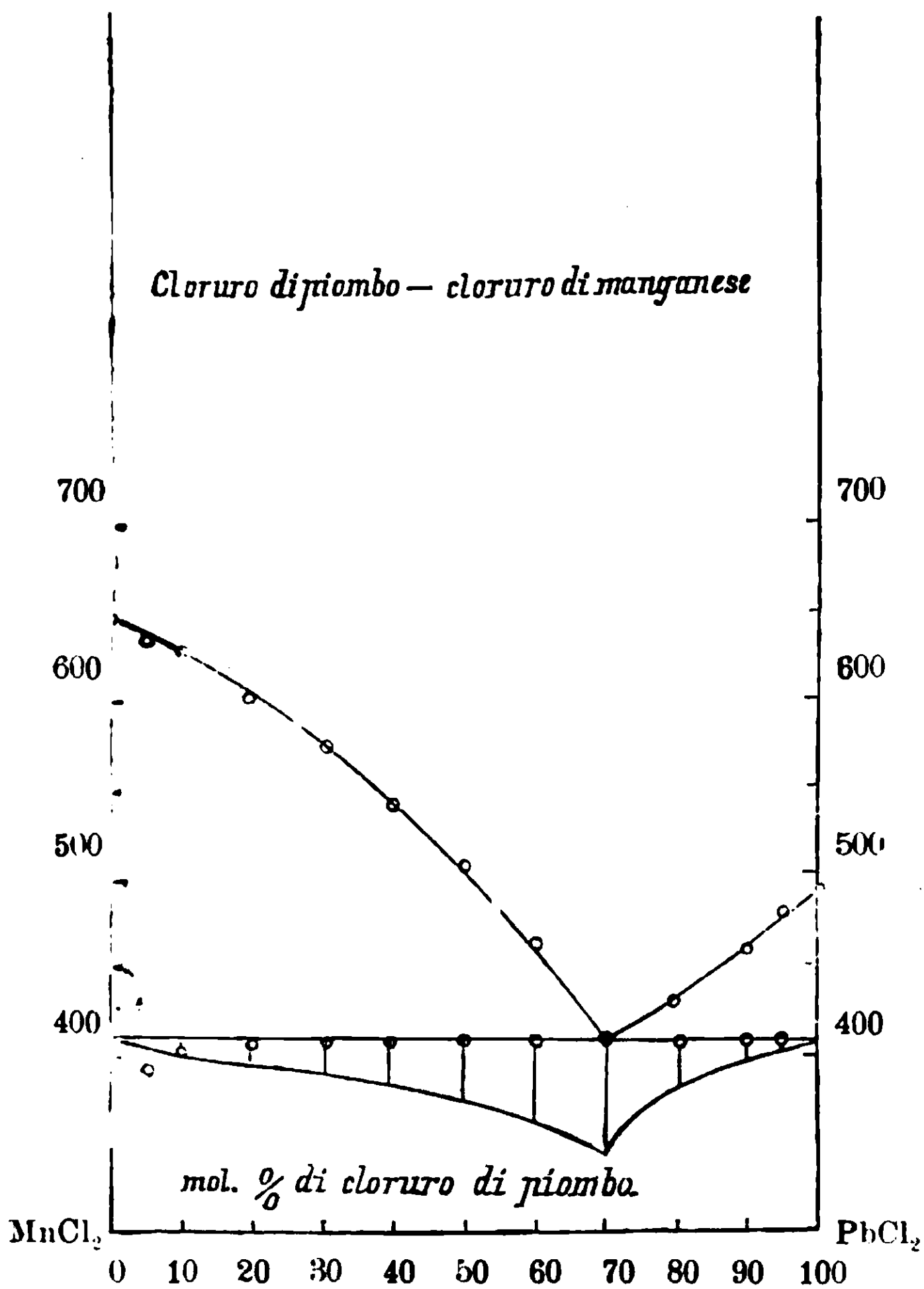
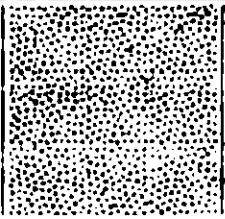
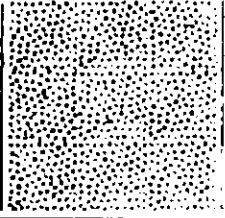
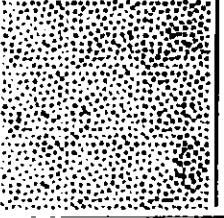
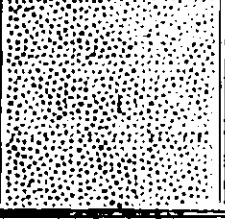
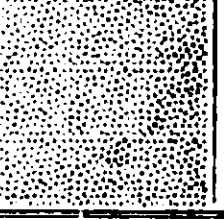
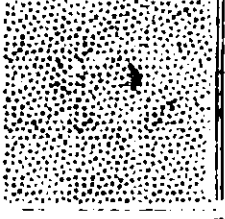
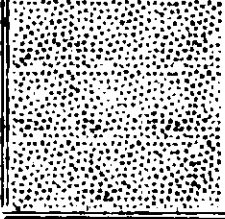
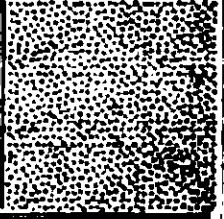



Fig. 43.

Riassunto dei cloruri bivalenti.

Nella tavola 2· sono raccolti i risultati ottenuti dai sistemi di cloruri di elementi bivalenti esperimentati, ai quali vennero aggiunti quelli ottenuti da G. Hermann ed O. Menge per rendere più comprensiva il quadro delle relazioni tra tutti i cloruri degli elementi presi in considerazione. Sono segnate con asterisco le coppie esperimentate solamente dagli esperimentatori sopracitati.

TAVOLA II.

X—X V	V	* o X	* V	X—X		* V	V	X—X V
$SrCl_2$	X—X	V	$SrCl_2 \cdot ZnCl_2$	V			X—X	V
	$BaCl_2$	composto ?	$BaCl_2 \cdot ZnCl_2$	V			X—X	composto?
		$MgCl_2$	* V	* X—X		* V	* V	X—X
			$ZnCl_2$	* V	==	* V	* V	V
				$CdCl_2$	X—X joduri	V	V	X—X
					$HgCl_2$		V bromuri	
						$SnCl_2$	X—X	V
							$PbCl_2$	V
								$MnCl_2$

Riguardo i rapporti di isomorfismo tra i cloruri di questi elementi si deve anzitutto notare come anche tra gli stessi alcalino-terrosi si abbia formazione di soluzioni solide solamente tra i termini immediatamente vicini, e come anzi le soluzioni solide tra cloruro di stronzio e cloruro di calcio si scindano a temperature relativamente alte. La scarsa analogia del cloruro di calcio coi cloruri di stronzio, e di bario si manifesta anche dal comportamento di questi tre sali cogli altri cloruri di elementi bivalenti.

Il cloruro di calcio dà col cloruro di magnesio soluzioni solide in rapporti limitati ed in ogni rapporto coi cloruri di cadmio e manganese (le soluzioni solide con quest'ultimo si scindono coll' abbassarsi della temperatura), cogli altri cloruri semplici eutettici.

I cloruri di stronzio e di bario invece sono completamente insolubili allo stato solido nei cloruri di magnesio, cadmio e manganoso, ma danno soluzioni solide in ogni rapporto col cloruro di piombo confermando così il noto isomorfismo dei sali di piombo con quelli di stronzio e bario; e col cloruro di zinco danno composti. Il cloruro di bario inoltre dà coi cloruri di magnesio e manganoso due composti, la composizione dei quali non è ben determinabile: di questi tuttavia non si ha traccia nei sistemi del cloruro di stronzio cogli stessi due sali.

Passando poi agli elementi delle serie pari del secondo gruppo è notevole il fatto che il comportamento delle coppie binarie formate dai cloruri di magnesio, zinco, cadmio è perfettamente lo stesso delle leghe metalliche formate dagli elementi: mentre gli elementi più discosti Mg e Cd danno soluzioni solide in ogni rapporto i più vicini danno semplicemente eutettici.

Per la coppia $ZnCl_2$-$HgCl_2$ si notò il fenomeno della formazione di due strati liquidi, abbastanza raro tra sali; e finalmente si ha la formazione di soluzioni solide in ogni rapporto tra joduro di cadmio e joduro mercurico.

Delle nove coppie sperimentabili che risultano tra i cloruri degli elementi della serie dispari con quelli della serie pari del secondo gruppo, solamente una dà luogo a formazione di soluzioni solide in ogni rapporto, la coppia $CaCl_2$-$CdCl_2$: si ha cioè anche in questo caso la singolarità della formazione di soluzioni solide tra cloruri di elementi più discosti. Delle rimanenti una sola dà cristalli misti in rapporti limitati ($CaCl_2$ — $MgCl_2$) le altre semplici eutettici.

Riguardo ai cloruri degli elementi bivalenti del quarto gruppo considerati, è degno di nota il completo isomorfismo tra i cloruri di stagno e piombo.

Il comportamento del cloruro di piombo coi cloruri della serie dispari del secondo gruppo venne già considerato e molto probabilmente il cloruro stannoso segue il comportamento del cloruro di piombo. Tanto il cloruro stannoso quanto il cloruro di piombo danno coi cloruri della serie pari del secondo gruppo semplici eutettici.

Dall'esame del comportamento del cloruro manganoso cogli altri cloruri risulta evidente la sua stretta analogia coi cloruri di magnesio e cadmio; questi tre cloruri danno infatti tra loro soluzioni solide in ogni rapporto, ed anche il comportamento cogli altri cloruri è perfettamente lo stesso, se si eccettua il fatto che assai verosimilmente tra il cloruro di cadmio ed il cloruro di bario non si ha formazione di alcun composto.

La tendenza a combinarsi è per tutti questi cloruri assai scarsa. solamente quattro coppie di sali danno composti complessi: ($BaCl_2$-$ZnCl_2$; $SrCl_2$-$ZnCl_2$; $BaCl_2$-$MgCl_2$; $BaCl_2$-$MnCl_2$), e di questi si potè stabilire con sicurezza la composizione soltanto per le prime due coppie.

III. — *Cloruri di elementi aventi valenza diversa.*

Come completamento di queste ricerche, mi parve poi interessante vedere quale fosse il comportamento dei sistemi binari formati dai cloruri di quegli elementi che si possono considerare come termini intermedi tra il gruppo naturale al quale appartengono ed un altro gruppo, coi cloruri di questo secondo gruppo.

È noto come i primi elementi del primo piccolo periodo abbiano sotto molti aspetti maggior analogia di comportamento cogli elementi del gruppo successivo e particolarmente con quelli del secondo piccolo periodo, e così il litio si avvicina al magnesio, il berillio all' alluminio, il boro al silicio.

Anche per le leghe metalliche formate da questi elementi tra di loro e cogli altri. Masing e Tammann [1] dimostrarono come non valgano le regole dedotte per gli altri elementi e come anzi il litio, nelle varie leghe, si avvicina più al comportamento del magnesio che non a quello degli altri alcalini. Inoltre questi sperimentatori trovarono

[1] Zeit. f. an. Ch. **67**, **197**, (**1910**).

che dalle miscele fuse di litio e magnesio si depositano cristalli misti con lacuna di miscibilità molto ristretta, fatto abbastanza raro tra metalli a punto di fusione relativamente basso.

Dallo studio dei sistemi del cloruro di litio coi cloruri alcalini si potè dedurre una maggiore analogia del cloruro di litio coi cloruri del sotto-gruppo del sodio che non per quelli del sotto-gruppo del potassio, dal fatto che mentre il cloruro di litio dà cristalli misti coi cloruri del secondo sotto-gruppo, in rapporti più o meno larghi, esso è affatto insolubile allo stato solido nei cloruri del primo sotto-gruppo.

Da O. Menge venne dimostrato che tanto il cloruro di potassio quanto il cloruro di sodio coi cloruri di magnesio e calcio dànno composti ben rivelabili. Dato ciò sembrava interessante vedere quale fosse il comportamento del cloruro di litio col cloruro di magnesio e gli altri cloruri alcalino-terrosi.

Miscele di un sale di litio con un sale di elementi alcalino-terrosi vennero già esperimentate da Wallace [1], che esperimentò i sistemi Li_2SiO_3-$MgSiO_3$; Li_2SiO_3-$CaSiO_3$; Li_2SiO_3-$SrSiO_3$; Li_2SiO_3-$BaSiO_3$; e ne dedusse una miscibilità parziale allo stato solido (per tutti i sistemi si ha il tipo quinto di cristallizzazione dei cristalli misti) e da Müller [2], che esperimentò il sistema Li_2SO_4-$CaSO_4$; deducendo per le concentrazioni esperimentate, la formazione di un semplice eutettico.

Tuttavia dato che i sali sperimentati da Wallace fondono molto alti, e che specialmente i silicati dànno risultati non sempre attendibili per le eccessive soprafusioni, ed anche per avere una serie di esperienze direttamente comparabili con quelle già da me eseguite ho creduto bene estendere la ricerca ai cloruri di questi elementi.

45. — *Il sistema* $LiCl$-$MgCl_2$.

Dalle curve di raffreddamento risultò che i due componenti sono completamente solubili allo stato solido; l'intervallo di cristallizzazione non è ben netto, dimodochè son dati solamente gli inizi di cristallizzazione. La curva inoltre presenta un minimo di solidificazione a 40 mol. % di $MgCl_2$ e a 570°; la curva di raffreddamento di questa miscela è infatti caratteristica.

(1) Zeit. f. an. Chem. **63** 1 (1909).
(2) N. Jahrb f. Min. u. Geol. Beil. **30**, 1 (1910).

TABELLA 44[a]

Mol. % di $MgCl_2$	Inizio di cristallizzazione	Fine di cristallizzazione
0,0	602°	—
5,58	590	583
11,3	586	—
16,2	580	—
20,5	577	—
39,7	570	—
56,8	580	—
70,2	595	579
80,0	602	595
89,0	658	646
100,0	712	—

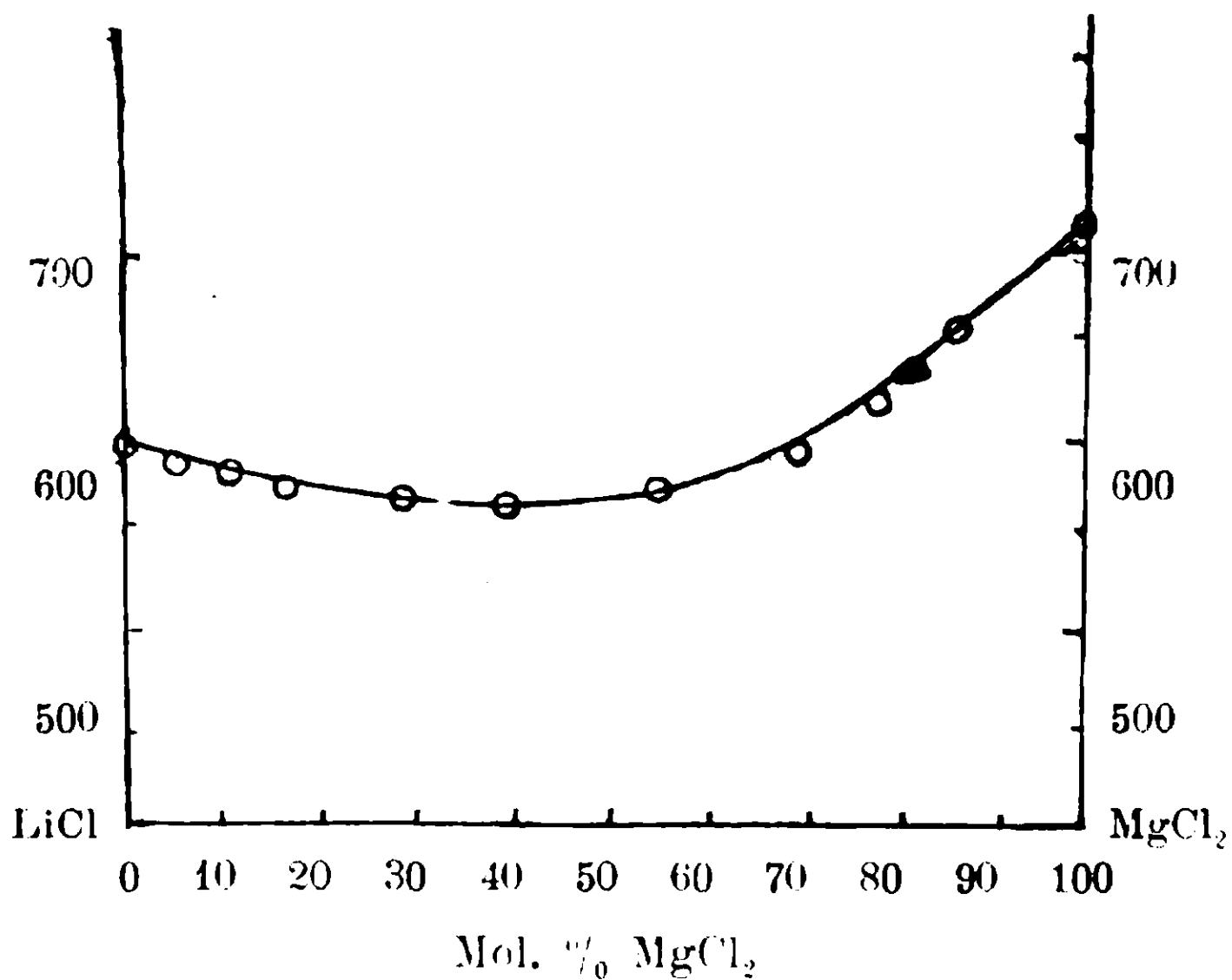



Fig. 44. — Cloruro di litio e cloruro di magnesio.

Le curve di raffreddamento vennero costruite sino a 300°, ma non venne notato, sino a questa temperatura, alcuno sviluppo di calore dovuto ad una possibile distruzione parziale o totale delle soluzioni solide.

46. — *Il sistema* $LiCl$-$CaCl_2$

La curva di cistallizzazione primaria discende dal punto di fusione del cloruro di litio sino a 492° circa e a 36.6 mol. °/₀ di $CaCl_2$ per risalire al punto di fusione del cloruro di calcio. Per le miscele comprese tra 10 e 60 mol. °/₀ di $CaCl_2$ si nota, quanto tutta la massa è solidificata, uno sviluppo di calore che ha il suo massimo di temperatura a 30.1 ; 33.4 ; 36.4 mol. °/₀ di $CaCl_2$ e che va lentamente diminuendo per un contenuto inferiore o superiore di $CaCl_2$.

Dalle curve di raffreddamento si rileva con sicurezza solamente l'inizio di cristallizzazione, ed il secondo arresto che avviene quando tutta la massa è solidificata. La miscela a 36.4 mol. di $CaCl_2$ che corrisponde al minimo di cristallizzazione, cristallizza a temperatura quasi costante (492°) con produzione di calore notevolissima, mentrechè al secondo arresto corrisponde uno sviluppo di calore molto più debole. Dal diagramma costruibile coi dati termici si deve concludere che i due componenti dànno una serie continua di soluzioni solide che cristallizza con un minimo molto acuto. Tuttavia queste soluzioni solide si scindono ad una temperatura assai vicina a quella di solidificazione, riducendosi rapidamente ad un miscuglio meccanico di due soluzioni solide dei componenti in rapporti assai limitati.

TABELLA 45ª

Mol. % di $CaCl_2$	Inizio di cristallizzazione	Inizio di smistamento
0,0	602°	—
4,3	590	—
9,2	575	—
14,3	560	430°
21,1	540	438
27,5	525	440
30,1	512	445
33,4	496	445
36,4	492	445
41,6	537	440
47,0	620	?
60,0	704	432
77,4	738	—
90,0	763	—
100,0	772	—

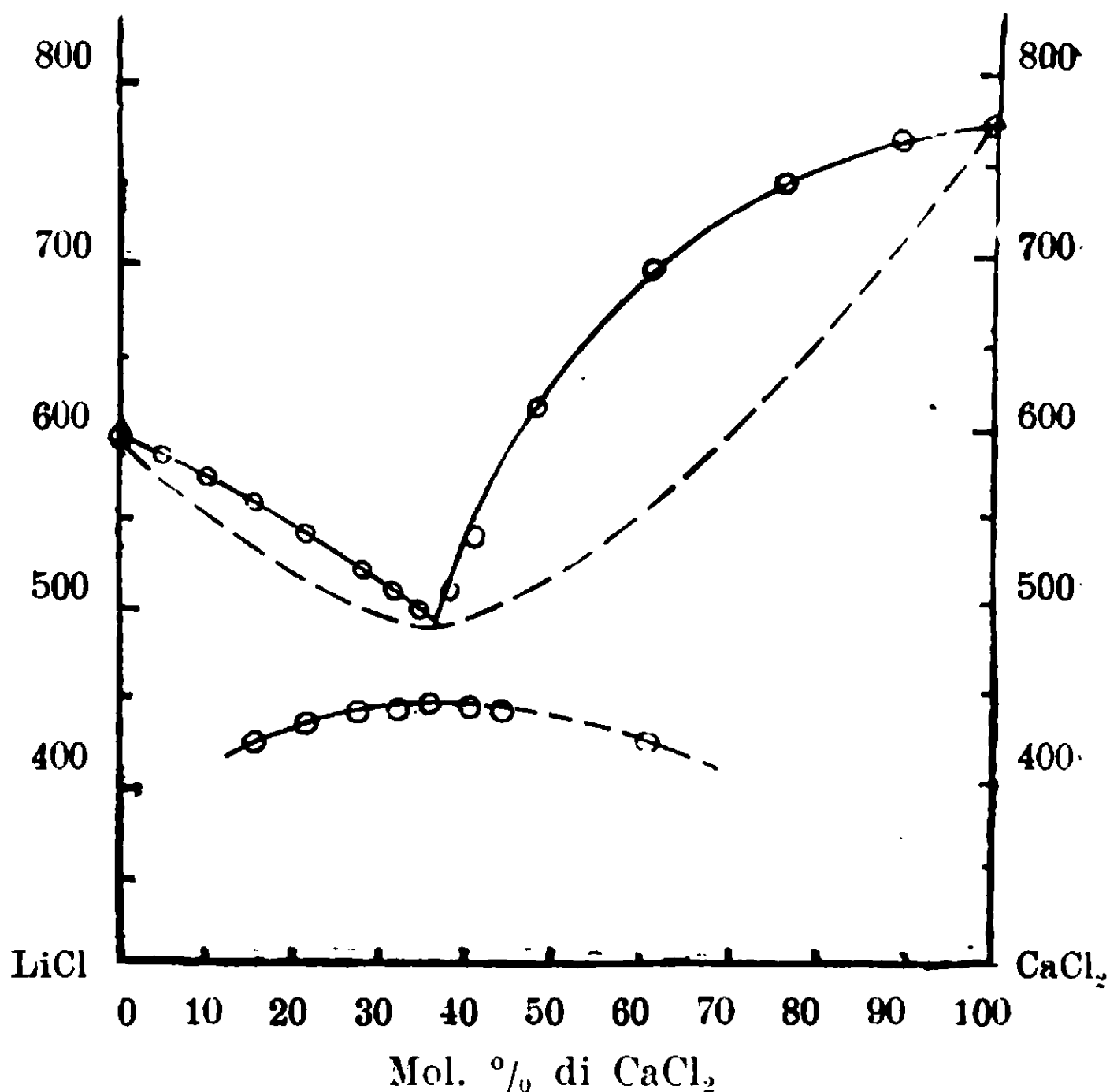



Fig. 45. — Cloruro di litio e cloruro di calcio.

Un tipo simile di cristallizzazione di soluzioni solide venne trovato anche in leghe metalliche e specialmente per leghe di nickel e cromo [1].

47. — *Il sistema* $LiCl$-$SrCl_2$.

Dai dati termici ottenuti risulta che non dànno nè combinazioni nè soluzioni solide, ma un semplice eutettico, la cui concentrazione è circa 48 mol. % di $SrCl_2$, e che solidifica a circa 472°.

[1] G. Voss. Zeit. f. an. Chem. **57**, 60 (1908).

TABELLA 46ª

Mol. % di $SrCl_2$	Temperatura di cristall. primaria	Temperatura di cristali. eutettica	Durate in secondi per 10 gr.
0,0	602°	—	—
5,0	597	471°	30″
10,0	582	473	50
20,0	569	472	90
30,0	536	471	110
40,0	?	473	150
50,0	500	473	120
60,0	581	473	100
70,0	667	472	70
80,0	740	473	60
90,0	790	473	40
95,0	832	571	20
100,0	872	—	—

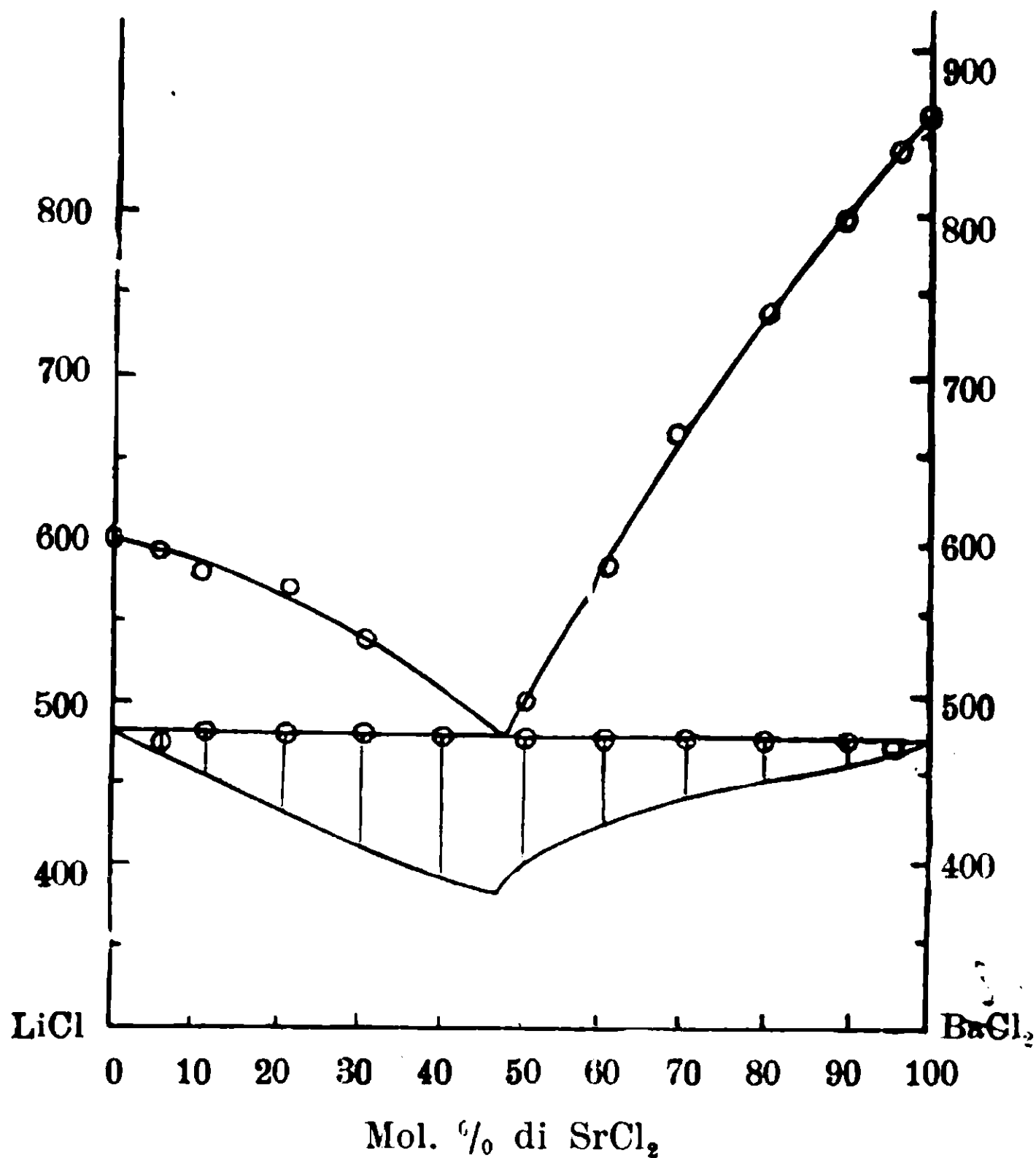



Fig. 46. — Cloruro di litio e cloruro di stronzio.

48. — *Il sistema* LiCl-$BaCl_2$

Analogamente al sistema precedente non si ha nè formazione di composti nè formazione di soluzioni solide. La miscela eutettica giace circa a 33 mol. di $BaCl_2$ e a 510°.

Tabella 47ª

Mol. % di $CaCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Durate in secondi per 10 grammi	Temperatura di trasformaz. di $BaCl_2$
0,0	602°	—	—	—
5,0	592	507°	30″	—
20,0	580	508	40	—
20,0	560	511	80	—
30,0	532	510	150	—
40,0	556	510	120	—
50,0	649	510	90	—
60,0	713	512	70	—
70,0	775	510	50	—
80,0	825	510	40	—
90,0	876	511	30	—
95,0	903	502	?	—
100,0	960	—	—	923°

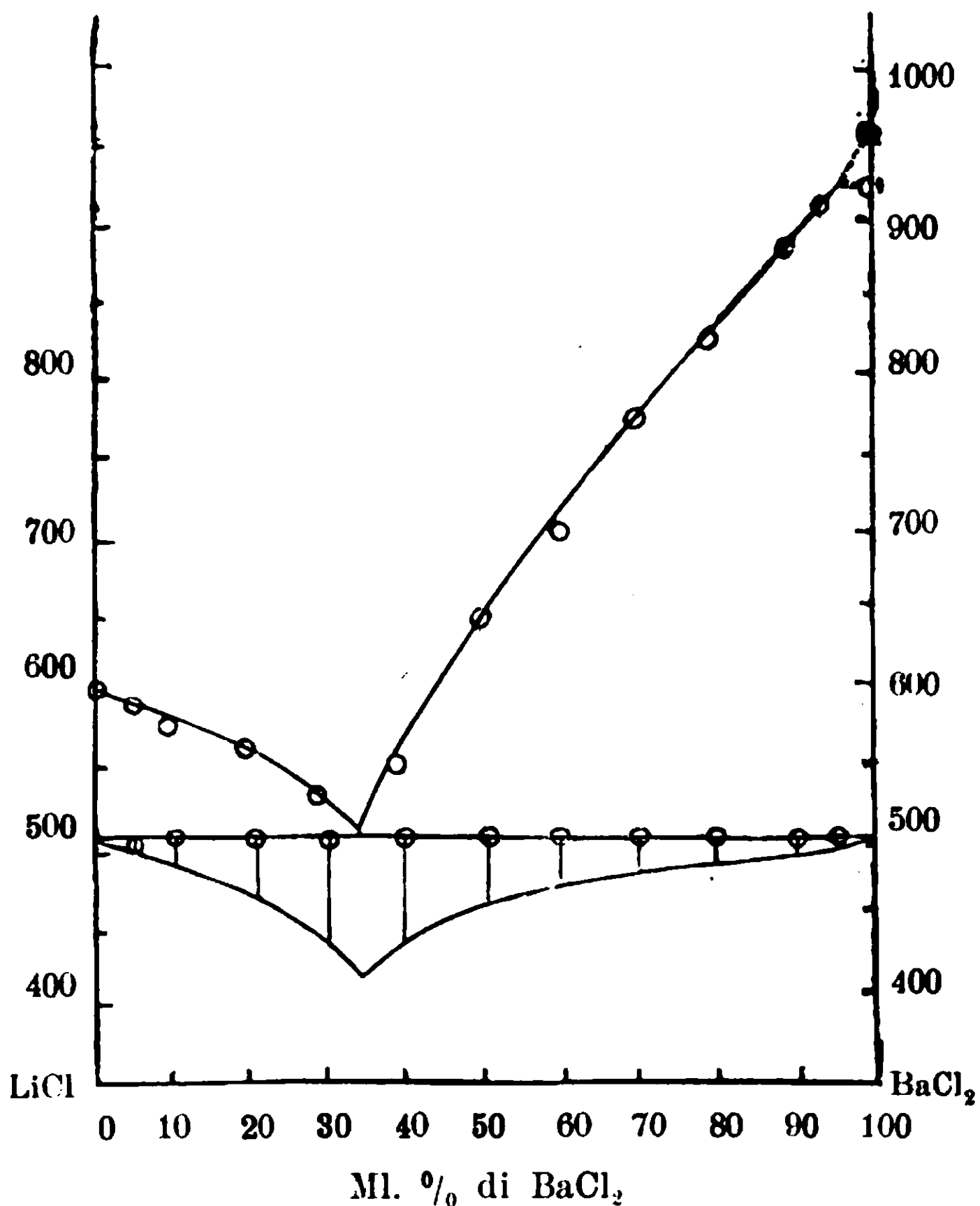



Fig. 47. — Cloruro di litio e cloruro di bario.

Concludendo, il cloruro di litio forma:

1°) col cloruro di magnesio soluzioni solide in tutti i rapporti, stabili anche a bassa temperatura;

2°) col cloruro di calcio pure soluzioni solide che si compongono per raffreddamento;

3°) coi cloruri di stronzio e bario semplici eutettici.

Ciò sta in accordo col ben noto fatto che la analogia del litio, massima pel magnesio, va diminuendo col crescere del peso atomico degli altri metalli alcalino-terrosi. D'altro lato si rileva come il comportamento del litio si scosti da quello degli altri alcalini, che col cloruro di magnesio dànno cloruri doppi; nell'assieme i fatti osservati stanno quindi in accordo con le regolarità del sistema perio-

dico. Resta la questione come una molecola LiCl possa dare soluzioni solide con una $MgCl_2$ o $CaCl_2$. A prescindere dal fatto che a temperature elevate si hanno cristalli misti anche per composti di forme di combinazioni che presentano una diversità anche maggiore, ricorderò che Steger (1) trovò formazione di soluzioni solide tra HgI_2 e AgI, e G. Herrmann(2) tra il cloruro rameoso ed i cloruri di zinco e cadmio. Si può supporre che in questi cristalli misti il cloruro monovalente entri in molecole doppie Li_2Cl_2, ma non si possono portare fatti precisi in appoggio a questa supposizione.

Riassunto generale.

I°. I risultati ottenuti colle coppie di cloruri di elementi monovalenti stanno in perfetto accordo colle regolarità previste dal sistema periodico e colle relazioni di isomorfismo o di tendenza a combinarsi già note per essi a bassa temperatura. La tendenza a dar cristalli misti è tuttavia assai più forte a causa della più forte elevata temperatura.

II°. I risultati avuti colle coppie di cloruri di elementi bivalenti sono pure generalmente d'accordo con quanto è detto sopra; però le relazioni sono meno semplici:

a) E' rimarchevole la scarsa tendenza a dare cristalli misti dei cloruri alcalino terrosi fra loro e col cloruro di magnesio.

b) Si ripetono tra i cloruri di magnesio, zinco e cadmio le singolarissime relazioni già osservate per le leghe dei tre metalli, e cioè la maggiore analogia tra magnesio e cadmio e lo scarto completo dell'elemento intermedio zinco.

c) E' notevole la quasi nessuna tendenza a combinarsi fra i cloruri di questo tipo (4 casi su 37).

III°. Si possono in alcuni casi avere formazione di soluzioni solide, anche in tutti i rapporti, fra cloruri di tipo diverso p. es. tra LiCl ed $MgCl_2$: anche qui i risultati sono in accordo col sistema periodico.

(1) Zeitschr. f. phys. Chem. **48, 595 (1903).**
(2) Zeitschr. f. an. Chem. **71, 257 (1911).**

***

In un lavoro di W. Schaefer [1] ed in uno di E. Korreng [2] ultimamente pubblicati sono esposti i risultati di alcuni sistemi binari da me pure trattati.

Il Schaefer ritiene $CaCl_2$-$BaCl_2$ si abbia formazione di un composto decomponibile alla fusione e a conferma di ciò porta dati ottici e cristallografici. In quanto a questo sistema io debbo dire che dall'esame delle curve di raffreddamento delle miscele, dalle quali dovrebbe risultare la formazione di questo composto, riesce impossibile concludere per l' esistenza, perchè molto spesso tanto gli inizi di cristallizzazione quanto gli arresti eutettici avvengono con forti sopraraffreddamenti ed inoltre le temperature di formazione ed eutettica sarebbero vicinissime e non mai perfettamente costanti.

Il Korreng tratta alcuni altri sistemi da me pure studiati. Nel sistema NaCl-CuCl l'autore trova formazione di un semplice eutettico e la completa assenza di cristalli misti, mentrechè già Poma e Gabbi, ed anche De Cesaris (loc. cit.) avevano concluso per la formazione di cristalli misti in rapporti abbastanza larghi; la diversità di risultati può essere dovuta alla diversa velocità di raffreddamento. Nel sistema LiCl-CuCl oltre alla formazione di cristalli misti con lacuna l'autore trova pure la formazione di un composto di tipo speciale. Come l'autore, così io pure feci già notare come per le miscele più ricche in cloruro rameoso non si possa cogliere esattamente la fine di cristallizzazione; siccome questo avviene anche per la miscela che corrisponderebbe al composto sopradetto, dell'esame completo delle curve di raffreddamento, pare ancora molto più lecito dalla sola ricerca termica concludere per la formazione di cristalli misti con lacuna e minimo (combinazione del tipo IV col tipo III e non del tipo IV col tipo I come stima l'autore) che non per l'esistenza di un tale composto.

Inoltre sono pure esposti i risultati di due sistemi da me pure studiati, ma non compresi in questo lavoro, sui quali mi riserbo di fare nuove esperienze.

[1] N. Jahrb. f. Min. G. u. P. 1914 pag. 15.
[2] » » Bb. 37 - 51 (1914).

Certamente lo studio delle proprietà ottiche in molti casi riesce a rendere complete e chiare le interpretazioni che possono ri-sultare dubbie dall'analisi termica.

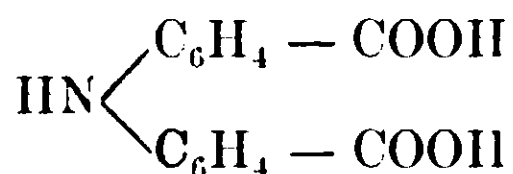
Padova — Istituto di Chimico generale della R. Università.

Sugli acidi difenilamindicarbonici.

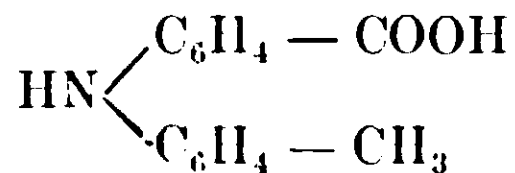
Nota di ATTILIO PURGOTTI.

In una nota pubblicata precedentemente, nel mentre si descrivevano parecchi derivati dell'acido ortoclorometadinitro benzoico per sostituzione del cloro, si faceva particolare attenzione ai derivati ottenuti facendo reagire l'acido sopramenzionato sui tre acidi aminobenzoici [1].

Questi prodotti si considerarono come binitroderivati dei tre isomeri acidi difenilamindicarbonici:

$$HN\begin{cases} C_6H_4 - COOH \\ C_6H_4 - COOH \end{cases}$$

non ancora conosciuti e descritti.

Mi proposi di prepararli, ma dopo qualche infruttuoso tentativo per ottenerli dai binitro e mononitro derivati, per riduzione, diazotazione ecc., sospesi questi tentativi, che ripresi in questi mesi mi hanno portato finalmente ad un risultato positivo. Non descriverò le prove fatte per riuscirci cercando anche di ossidare l'acido tolilantranilico:

$$HN\begin{cases} C_6H_4 - COOH \\ C_6H_4 - CH_3 \end{cases}$$

nè le esperienze eseguite tentando di far reagire direttamente l'acido ortoclorobenzoico sugli acidi aminobenzoici a diverse temperature e in presenza di polvere di rame, esperienze tutte che non ebbero l'esito desiderato.

Sono riuscito nell'intento facendo reagire invece i rispettivi sali di sodio degli acidi sopradetti ponendoli in sospensione in alcool amilico in presenza di polvere di rame e bicarbonato di sodio e facendo bollire per qualche ora.

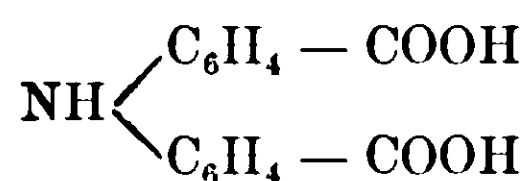
(1) Gazz. Chimica t. XXXIII p. II.

Si impiega una molecola di ortoclorobenzoato di sodio, una di sale di sodio dell'acido aminobenzoico ed una molecola di bicarbonato di sodio e piccole quantità di polvere di rame.

Dopo qualche ora di ebollizione si elimina l'alcool amilico mediante distillazione con vapore di acqua e la soluzione acquosa viene trattata con acido cloridrico.

Si separano così gli acidi liberi che vengono purificati mediante cristallizzazione dall'alcool.

Tutti e tre gli acidi aminobenzoici hanno reagito con la stessa facilità e fornito i tre acidi orto, meta, e para difenilamindicarbonici:

$$NH\begin{cases} C_6H_4 - COOH \\ C_6H_4 - COOH \end{cases}$$

Acido orto-ortodifenilamindicarbonico. — Si ottiene dai sali di sodio dell'acido ortoclorobenzoico ed antranilico.

Cristallizza dall'alcool in piccoli aghi leggermente giallognoli. Fonde a 296°-297° decomponendosi con sviluppo di gas. E' poco solubile in etere, cloroformio ed acido acetico; pochissimo in benzolo.

Gr. 0,257 di acido in soluzione alcoolica, richiesero, per essere saturati, cc. 20,2 di soluzione N/10 di KHO, usando come indicatore la fenolftaleina; l'acido dunque è bibasico.

La quantità di azoto determinato fu di:

Calcolato: 5,44 %; trovato: 5,48 %.

Acido orto-metadifenilamindicarbonico. — Ottenuto dai sali di sodio dall'acido ortoclorobenzoico e metamidobenzoico, purificato con ripetute cristallizzazioni dall'alcool, si presenta in minuti cristalli incolori che si fondono a 275°, poco solubili in alcool a freddo assai a caldo: poco solubili in etere, cloroformio, benzolo, ac. acetico.

Gr. 275 richiesero cc. 20,3 di KHO N/10.

Il contenuto in azoto fu di:

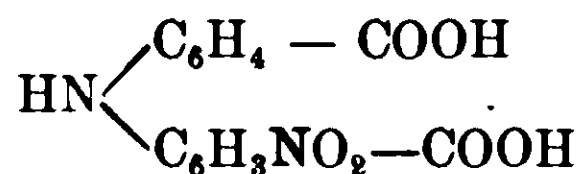
Calcolato: 5,44 %; trovato: 5,71 %.

Acido ortoparadifenilamindicarbonico. — Preparato impiegando l'acido para amido benzoico, cristallizzato dall'alcool in piccole laminette incolori che si fondono fra 253°-254° assai solubili in alcool, ac. acetico, poco in cloroformio e benzolo:

Calcolato: azoto 5,44 %; trovato: azoto 5,30 %.

Potassa N|10 impiegata per saturare gr. 0,275 di acido cc. 19,8.

Acidi metanitrodifenilamindicarbonici. — Questi acidi sono stati ottenuti con lo stesso procedimento dei precedenti sostituendo al sale sodico dell'acido ortoclorobenzoico quelli dell'acido ortoclorometanitrobenzoico 1-2-5 e rispondono alla formola:

$$HN\begin{cases} C_6H_4 - COOH \\ C_6H_3NO_2 - COOH \end{cases}$$

nelle relative posizioni dei tre acidi aminobenzoici.

L'acido orto ortometanitro-difenilamindicarbonico. — Ottenuto dall'acido orto aminobenzoico, si presenta per cristallizzazione dall'alcool in polvere cristallina di color giallo cedrino fondente a circa **300°**. E' poco solubile tanto in alcool freddo che caldo, pochissimo in etere, benzolo, ac. acetico.

L'azoto fu di:

Calcolato: 9,27 %; trovato: 9,00 %.

L'acido orto-meta-meta-nitrodifenilamindicarbonico e *l'acido orto-parametadifenilamindicarbonico,* ottenuti rispettivamente dagli acidi meta e paraaminobenzoici, per l'aspetto, per la solubilità, sono simili al precedente ed il primo fonde a circa 320°, il secondo a circa 314°.

Di essi non fu determinato l'azoto.

Portici, R. Scuola Superiore d'Agricoltura.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Sulla costituzione delle bisazofenolftaleine e dei sali colorati della ftaleina del fenolo

Nota III di BERNARDO ODDO.

sulle ftaleine (1).

Nel mio secondo lavoro sulla costituzione delle ftaleine e loro derivati, incominciando a pigliare in esame le diverse formole attribuite ai sali alcalini della fenolftaleina, per spiegare il variabile comportamento cromatico, ho fatto uso d'un mezzo d' indagine che nessuno aveva mai cimentato finora in questo campo, cioè quello della copulazione coi sali di diazonio-composti.

Mostrai anzitutto, in tesi generale, le ragioni che mi consigliarono la scelta di tale reattivo diagnostico e specialmente perchè, a differenza degli altri fino allora usati, ha in definitiva azione soltanto sugli idrogeni nucleari, lasciando inalterato tutto il resto; e ciò tanto più perchè la copulazione si compie a 0°.

Così riferendomi alle due formole più attendibili, la lattonica [I] e la chinonica [II], feci osservare che si sarebbero potuti ottenere rispettivamente o un bisazocomposto [III] oppure un monoazocomposto [IV] corrispondente al numero degli ossidrili fenici contenuti nelle due forme tautomere:

I $\quad CO\left\langle{C_6H_4 \atop O}\right\rangle C\left\langle{C_6H_4.OH \atop C_6H_4.OH}\right. \quad \longrightarrow \quad$ III $\quad CO\left\langle{C_6H_4 \atop O}\right\rangle C\left\langle{C_6H_3\left\langle{N=N.R \atop OH}\right. \atop C_6H_3\left\langle{N=N.R \atop OH}\right.}\right.$

II $\quad \underset{COOH}{\underset{|}{C_6H_4}}-C\left\langle{C_6H_4.OH \atop C_6H_4=O}\right. \quad \longrightarrow \quad$ IV $\quad \underset{COOH}{\underset{|}{C_6H_4}}-\underset{C_6H_4=O}{\underset{||}{C}}-C_6H_3\left\langle{N=N.R \atop OH}\right.$

Non esclusi inoltre che al variare del rapporto stechiometrico dell'alcali rispetto alla ftaleina o anche della diluizione non si dovessero ottenere soltanto monoazo, o questi assieme a bisazo, in seguito ad un vero stato di equilibrio che eventualmente potrebbe avvenire tra le diverse formole proposte.

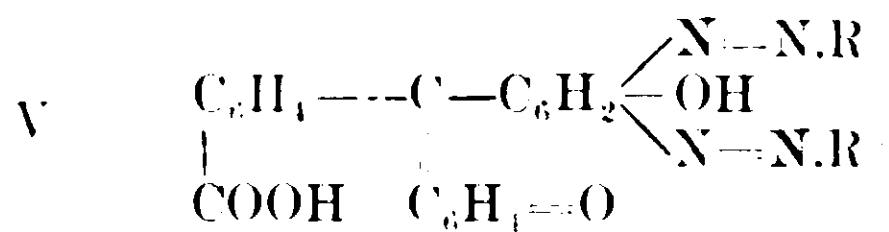
Eseguii le prime ricerche col cloruro di diazonio-benzolo; ed i risultati allora subito ottenuti, si trovano descritti nelle tesi di

(1) Vedi note precedenti: Gazz. chim. ital., XLII, II. 204 (1912); XLIII, II, 175 (1913).

laurea della Signorina Maria Cagnoni, depositata nella Segreteria universitaria nella sessione autunnale del 1912. Pubblicai invece quelli ottenuti successivamente coi diazoniosali della p. toluidina e della o.nitroanilina, perchè mi era già accorto che, facendo variare un po' le condizioni, si otteneva un prodotto con punto di fusione molto più basso di quello che aveva già dimostrato essere un disazo, cioè 154° invece di 234-235°. Difatti nella mia memoria nel motivare questa precedenza ho detto testualmente: « Ho inoltre già pronto in massima parte lo studio del prodotto di copulazione col diazoniosale dell'anilina; tuttavia ne rimando la pubblicazione, perchè contenendo esso il radicale aromatico più semplice, me ne avvalgo a preferenza per dimostrare in qual modo col variare delle condizioni di preparazione rispetto all'alcalinità, possano variare i prodotti che si formano ».

Nella parte pubblicata mostrai che facendo compire la copulazione nelle condizioni ordinarie di diluizione e con « due molecole di alcali e di diazonio rispetto ad una di fenolftaleina, avendo inoltre la cura di mantenere la soluzione sempre alcalina durante l'aggiunta del diazoniosale, » si ottengono sempre bisazocomposti, ai quali era da attribuire perciò la formula (III), e quindi quella lattonica-bifenolica [I] per la fenolftaleina nelle condizioni sperimentali usate.

Non mancai però di prendere in considerazione pure la possibilità che i due azogruppi fossero entrati assieme nel medesimo nucleo benzenico, secondo la formola seguente:

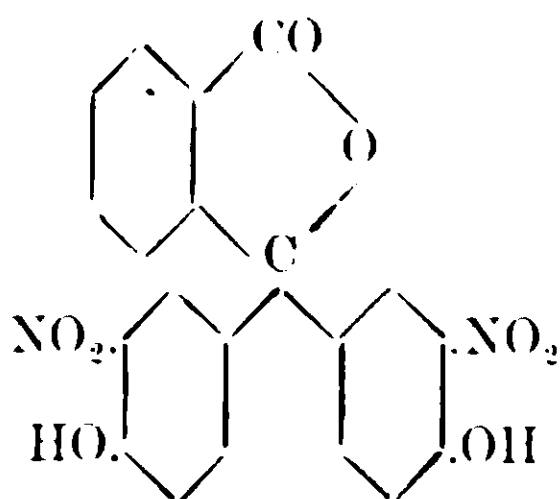
$$\text{V} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4 - C - C_6H_2 \begin{cases} N = N.R \\ OH \\ N = N.R \end{cases} \\ | \qquad\quad | \\ COOH \quad C_6H_4 = O \end{array}$$

Ma ritenni ciò « poco verosimile » perchè mentre nulla mi autorizzava a darvi la preferenza sull'altra, c'era poi il fatto che io otteneva sempre dai miei prodotti liberi un biacetilderivato, corrispondente alla formola data [III], invece di quello monoacetilico che la formola [V] lascia prevedere.

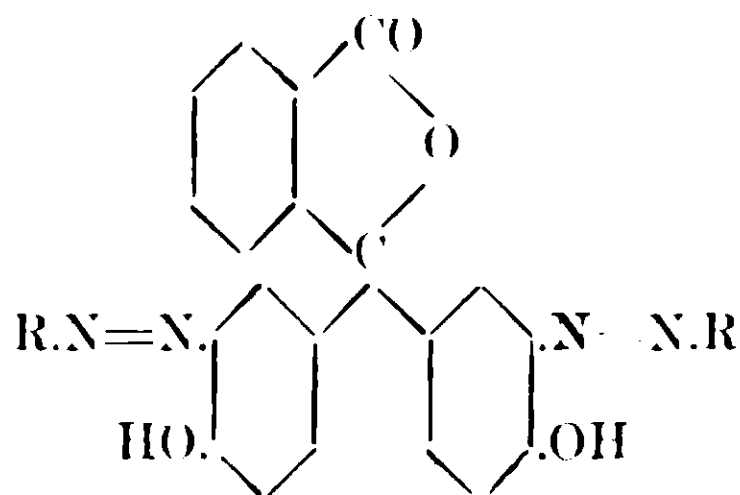
Questa formola [III] avvalorai ancora riducendo i bisazo ottenuti con fenilidrazina, seguendo il metodo di G. Oddo ed E. Puxeddu [1]. Ne ottenni la diaminofenolftaleina:

[1] Gazz. Chim. ital. XXXV, II, 598 (1905).

$$CO\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ O\end{smallmatrix}\rangle C\langle\begin{smallmatrix}C_6H_3<\begin{smallmatrix}NH_2\\OH\end{smallmatrix}\\ C_6H_3<\begin{smallmatrix}NH_2\\OH\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$$

che si è dimostrata identica a quella preparata per riduzione con cloruro stannoso della dinitrofenolftaleina, alla quale viene attribuita la formula:

CO, O, C, NO_2., HO., $.NO_2$, .OH

Per cui per i miei bisazocomposti, la costituzione [III] da me ammessa, scritta per disteso, pigliava l'espessione seguente:

CO, O, C, R.N=N., HO., .N=N.R, .OH

con gli azogruppi cioè in orto e sui due nuclei fenici diversi, essendo la posizione para rispetto agli ossidrili fenolici occupata dal carbonio metanico.

Ho continuato il lavoro nel senso che venne così nettamente tracciato, come aveva promesso. Non è quindi senza sorpresa che sette mesi dopo tale mia pubblicazione vedo comparire nell'ultimo fascicolo del « Berichte » pag. 331, un lavoro su tale argomento non ancora da me esaurito.

La comunicazione è dei signori P. Schestakoff e Th. Noeken e porta lo stesso titolo della presente Nota; ma gli Autori si spingono più oltre al significato di esso, per ciò che riguarda non solo la preparazione di composti dei quali appunto io tratto nella mia citata memoria sulle ftaleine; ma anche, ciò che più m'interessa, per il concetto informatore del lavoro che io già aveva fissato e che

formava lo scopo essenziale delle mie ricerche e che gli stessi Autori non potevano sconoscere, date le numerose citazioni che fanno della sua copia originale [1].

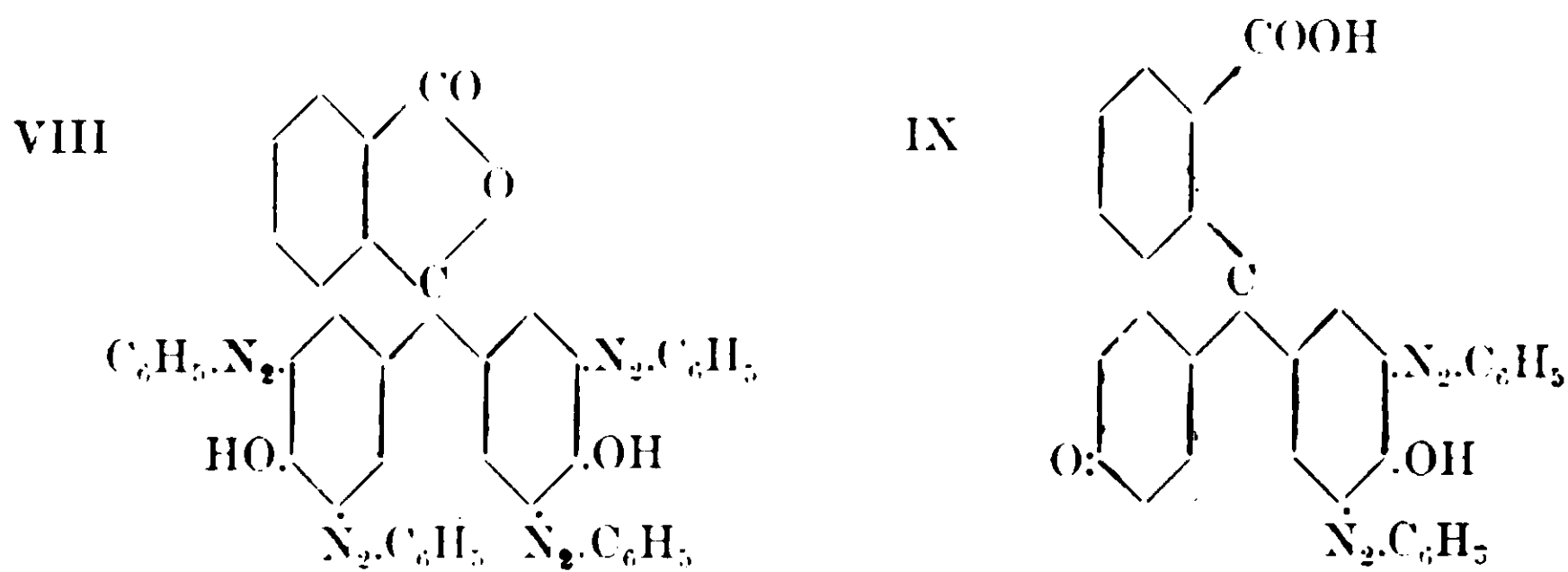
Essi si lasciano sfuggire infatti che anche il prodotto di copulazione della fenolftaleina col diazoniosale dell'anilina era stato da me già ottenuto; lo preparano come di loro iniziativa e con questo espediente parlano come di cosa propria della reazione mai tentata prima di me, per poter definire la costituzione dei sali delle ftaleine, reazione che affermano pure vantaggiosamente diversa dalle altre impiegate.

Preoccupati poi forse, dirò semplicemente, dell'evidenza dei fatti, cercano di apportare qua e là qualche piccola modificazione; però dirò subito con nessun successo, come risulta dalle contradizioni che si trovano nel testo.

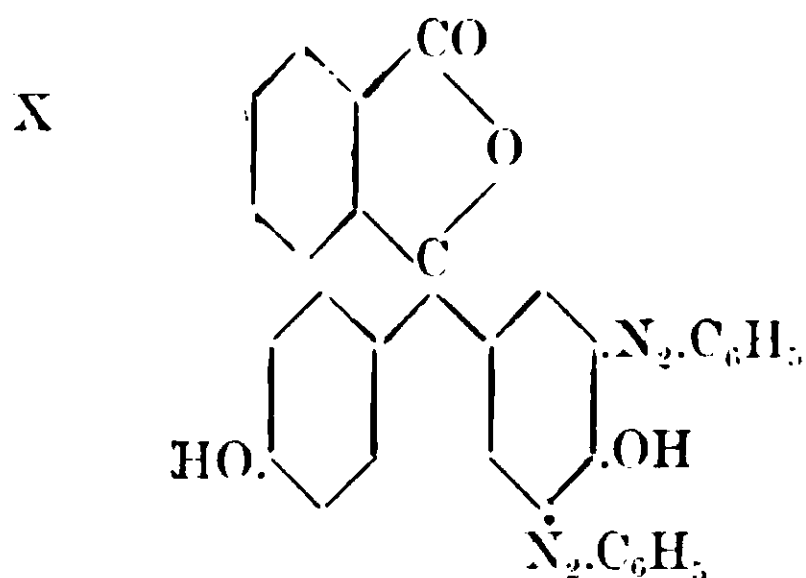
E procediamo per ordine.

Gli Autori dicono testualmente: « da ihre para-Stellungen substituiert sind, so müssen nach den Kupplungsregeln die Azogruppen in ortho-Stellung zu den Phenol-Hydroxylen treten. Somit ist bei Einwirkung eines Überschusses des Benzoldiazoniums auf eine alkalische Phenolphthalein-Lösung, falls sie beträchtliche Mengen des bimetall-Lacton-Salzes enthalt, die Bildung von Tetrazo-phenolphthalein (VIII) zu erwarten; falls wir es jedoch mit der Chinonform zu tun haben so müsste sich ein Bisazophenolphthalein bilden, in dem die beiden Azogruppen sich im selben Phenolkerm befinden (IX in alkalischer Lösung und X in freiem Zustand):

VIII: CO, O, C; $C_6H_5.N_2$, HO, $N_2.C_6H_5$, $N_2.C_6H_5$, $N_2.C_6H_5$, OH

IX: COOH, C; O:, $N_2.C_6H_5$, OH, $N_2.C_6H_5$

[1] E' bene tuttavia notare che anche nel riassunto del « Chemisches Zentralblatt » 1913, II, 1305 si trova chiaramente esposto sia l'interpretazione generale del mio lavoro come la sua forma continuativa.

X

CO — O — C (formula drawing: phenolphthalein skeleton with HO., $.N_2.C_6H_5$, .OH, $N_2.C_6H_5$)

« Die Versuche haben erwiesen, dass bei der Kupplung zu etwa 40 % Bisbenzolazo-phenolphthalein (Strukturformel X) entsteht, das nur von der Bimetallchinon-Form herrühren konnte; es ist uns nicht gelungen, andre Azoverbindungen aus dem Reaktionsprodukt in reinem Zustande zu isolieren ».

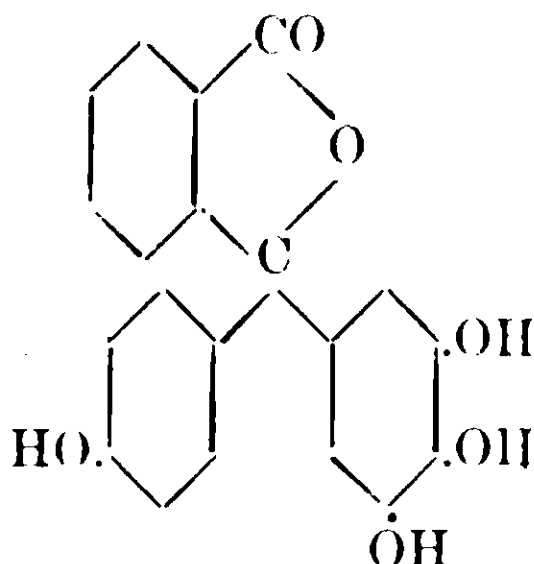
Stando a queste loro premesse il loro obbiettivo avrebbe dovuto essere, cercare di dimostrare la possibilità o meno della formazione della tetrazo-arilftaleina, di cui io non aveva descritto alcun termine, usando come promettevano un eccesso del reattivo. Invece dalla lettura della parte sperimentale risulta che i rapporti da loro impiegati tra la fenolftaleina e il diazoniosale non sono stati per lo meno di 1 a 4 (come richiederebbe l'eccesso) ma di 1 della prima per 2 del secondo, cioè quelli da me impiegati finora.

Cade così tutto il loro ragionamento imperniato sulla mancata formazione del tetrazocomposto, e resta la semplice imitazione.

Altrettanto è da ripetere per quanto riguarda l'altro criterio ricavato dalla riduzione dei bisazo, anch'esso da me escogitato come ho accennato avanti. Gli Autori invece della fenilidrazina, che mi ha subito dato ottimo rendimento e prodotto puro, usano come riducenti l'idrosolfito senza successo, e lo stagno ed acido cloridrico senza indicarne il rendimento, nè dare garanzia alcuna di essere riusciti, come me, ad ottenere prodotto puro. Difatti nulla di nuovo aggiungono alla descrizione che io ho dato della diammina.

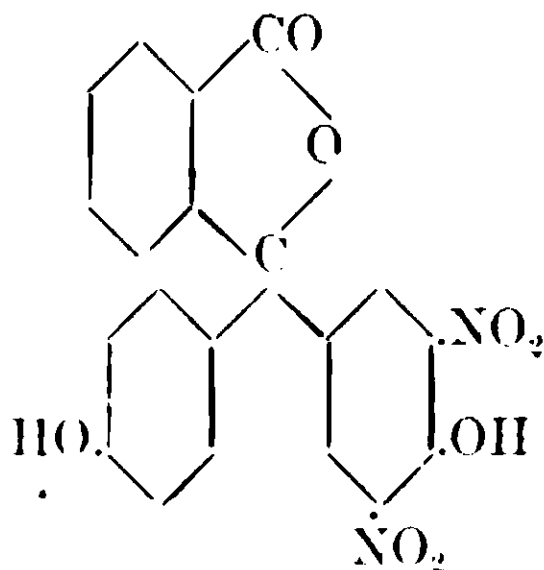
Il solo loro nuovo contributo sperimentale sarebbe la trasformazione dei due gruppi $-NH_2$ in $-OH$ per mezzo della reazione di Sandemeyer. Ottengono è vero così un prodotto giallo bruno, esente di azoto; ma non riescono a cristallizzarlo o in alcun modo a purificarlo. Dicono che fonde al disopra di 300°, senza specificarne la temperatura. Ne preparano un acetilderivato che descrivono col p. f. 84-86°

se amorfo ed invece 145° se cristallino, il cui numero di acetili è quattro. Saponificato dà un precipitato giallo amorfo che ritengono ancora il prodotto d'origine senza dimostrarlo. Ed è in questo modo che si permettono di concludere d'avere ottenuto la pirogallolfenolftaleina della formola:

CO
O
C
.OH
HO.
.OH
OH

e di aver quindi dimostrato per i disazo la formola dissimetrica (X).

Nella fretta trascurano perfino di notare che la soluzione alcalina della loro pretesa pirogallolfenolftalide non imbrunisce all'aria come quella del comune pirogallolo.

Passando finalmente a prendere in considerazione la dinitrofenolftaleina gli AA. dicono che secondo K. Meyer e A. Hantzsch [1] la fenolftaleina e i suoi derivati si convertono in presenza di acidi forti minerali nel sale di ossonio della formola chinonica. Dopo ciò era da aspettarsi che avessero dato una qualunque delle formole chinoniche possibili. Invece gli AA. dimenticano la premessa e si credono così senz'altro autorizzati ad ammettere per la dinitrofenolftaleina la formola dissimetrica lattonica:

CO
O
C
.NO_2
HO.
.OH
NO_2

A parte tale incongruenza, il lavoro di Meyer e Hantzsch non ha nulla che vedere con la questione attuale. Esso riguarda essen-

(1) Berichte, XL, 3479 (1907).

ziaimente i prodotti di addizione che la fenolftaleina fornisce con alcuni sali metallici come p. es., il cloruro di alluminio ed il cloruro di stagno. Essendosi trovato poi che sia il supposto etere dimetilico lattonico della stessa ftaleina, come quello chinonico sono capaci di dare pure delle doppie combinazioni con i suddetti sali, e che presentano degli spettri d'assorbimento analoghi, credettero M. e H. di concludere che tutte le combinazioni acide della fenolftaleina abbiano delle formole chinoniche. Così con $SnCl_4$ darebbero:

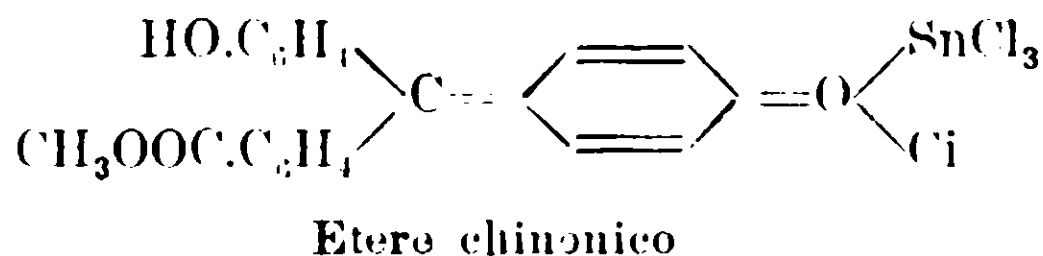
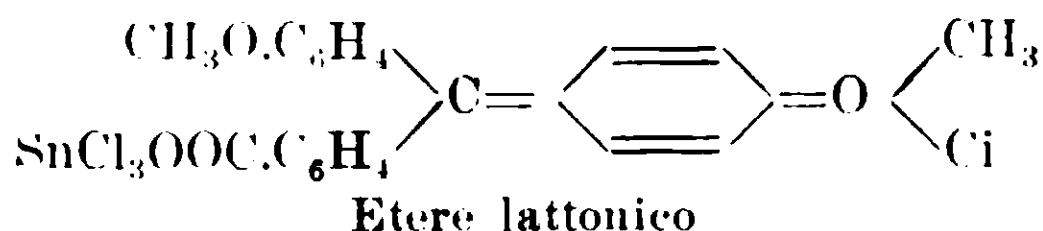
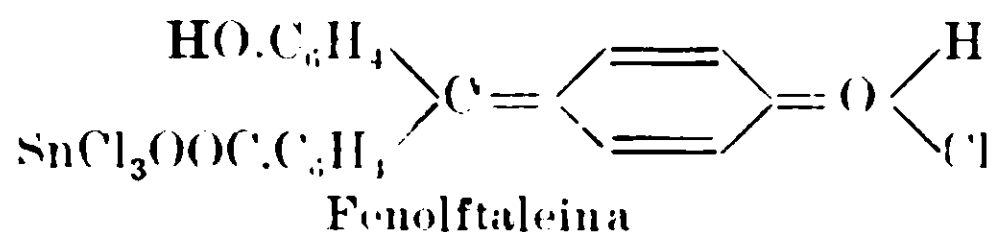
$$\begin{matrix} HO.C_6H_4 \\ SnCl_3OOC.C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C = \langle \;=\!=\; \rangle = O \!<\! \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$$

Fenolftaleina

$$\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4 \\ SnCl_3OOC.C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C = \langle \;=\!=\; \rangle = O \!<\! \begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}$$

Etere lattonico

$$\begin{matrix} HO.C_6H_4 \\ CH_3OOC.C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C = \langle \;=\!=\; \rangle = O \!<\! \begin{matrix} SnCl_3 \\ Cl \end{matrix}$$

Etere chinonico

Quale relazione ha tutto ciò con la sostituzione nei due nuclei?

E termino con l'accennare che della bisazobenzolftaleina da loro preparata, dànno caratteri che non corrispondono con quelli che io aveva riscontrati, come ho detto avanti.

Ne è da meravigliarsene. Difatti volendo far agire due molecole di diazoniosale su 1 mol. di fenolftaleina gli AA. hanno usato una sola molecola di alcali.

Il prodotto da loro preparato fonde a 189-190°, mentre il mio disazo fonde a 234-235° come ho detto avanti, oltre all'altro prodotto da me pure ottenuto a p. di fus. 154°, che ho in istudio.

Ne è possibile nemmeno fare raffronti; perchè gli AA. non hanno avuto nemmeno la cura nell'affrettato lavoro di preparare l'acetilderivato, ch'io invece ho già ottenuto da circa due anni in bei cristalli, lucenti, di color rosso-aranciato p. f. 204°, che per idrolisi mi ha ridato il prodotto d'origine.

Da quanto ho esposto voglio sperare che gli AA. si convinceranno di non aver apportato nessun contributo nuovo nè di idee nè di fatti su quelli da me pubblicati intorno alla costituzione dei disazo com-

posti e delle soluzioni alcaline di fenolftaleina; e mi lascieranno libero di attendere alle mie ricerche coi metodo già tracciato e con tutte quelle cure e quel tempo che richiede la delicatezza dell'argomento in questione.

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università, febbraio 1914.

Intorno alla combinazione dell'acido borico colla mannite.

Nota di G. MAGNANINI

Per quanto io mi sia proposto di non occuparmi o quasi di ricerche scientifiche in questa sede di Modena [1], mi è capitato di leggere nel fasc. del 20 Agosto scorso della Gazzetta chimica italiana una memoria di F. Ageno ed Elena Valla nella quale a pag. 163 è scritto quanto segue:

« dalle misure di Magnanini risulta che la conducibilità è approssimativamente proporzionale alla concentrazione della mannite « ed alla radice cubica della concentrazione dell'acido borico. Magnanini ne deduce che in una soluzione acquosa di mannite ed « acido borico esiste una combinazione di tre molecole di acido « borico per una di mannite, combinazione la quale è in parte dis« sociata; la sua quantità e la sua conducibilità sono a temperatura « costante funzione della concentrazione dei componenti. Siccome « questi ultimi non conducono affatto, la conducibilità deve ascriversi « completamente all'acido mannitoborico che si forma.

« Herz nota che la conclusione a cui giunge Magnanini non è « giusta, giacchè dalle misure di conducibilità, secondo la legge « dell'azione di massa, il rapporto mannite : acido borico dovrebbe « essere uguale a 1 : $^1/_3$ ossia 3 : 1 corrispondentemente ad una rea« zione: tre molecole di mannite + 1 molecola di acido borico = « 1 molecola di jone complesso (!). Inoltre la conducibilità della so« luzione dipende dalla concentrazione degli joni che si formano e « questa non può senz'altro essere posta uguale alla concentrazione « totale del complesso giacchè questo ultimo potrebbe non essere « completamente dissociato ».

Io non intendo di entrare in discussioni o polemiche coi si-

[1] Vedi Gazz. chim. ital., anno XLI, parte II. pag. 426.

gnori Ageno ed Herz; ma poichè obbiezioni sono state fatte mi sembra opportuno di osservare quanto segue:

1. Non è vero che dalle mie misure risulti che la conducibilità è approssimativamente proporzionale alla concentrazione della mannite ed alla radice cubica della concentrazione dell'acido borico; se così fosse non mi sarei preoccupato della azione idrolitica del solvente che pure esercita azione così notevole e non avrei avuto bisogno di calcolare graficamente, come ho fatto a pag. 438 ([1]), quali sono le quantità molecolari di mannite ed acido borico che «danno luogo praticamente ad una stessa conducibilità».

2. La mia deduzione non può perciò essere stata tratta da una osservazione che non solo io non ho fatto, ma che risulta dalle mie esperienze non vera; mentre invece tale deduzione è conseguenza della applicazione della legge di Guldberg e Waage alla reazione fra acido borico e mannite, essendo risultato che: «le quantità molecolari di mannite» x_2 o di ac. borico x_1, «che aggiunte alla unità di acido borico» o mannite «danno soluzioni di eguale conducibilità», stanno fra loro nel rapporto

$$\sqrt[3]{x_1} = x_2 \quad ([2])$$

3. Nessun valore hanno perciò le obbiezioni di Herz, poichè la legge delle masse di Guldberg e Waage a cui mi sono attenuto corrisponde ad una equazione esponenziale dolla forma:

$$c_1^{x_1} \; c_2^{x_2} \; .\,.\,.\,. = .\,.\,.\,.$$

dove i numeri di molecole reagenti si trovano come esponenti, che sono le incognite del caso nostro.

4. E che minor valore ha finalmente la ultima osservazione di Herz che «la conducibilità della soluzione dipende dalla concentrazione degli ioni», non solo perchè tale osservazione «manca di novità», poichè risale ai primordi delle teorie attuali; ma più ancora perchè da tutta la mia memoria appare evidente la cura posta nel

([1]) Gazz. chim. ital., anno XX, vol. XX.
([2]) Gazz. chim. ital., anno XX, vol. XX, pag. 439.

comparare fra loro « solamente soluzioni aventi eguali conducibilità », eliminando per tal guisa dal calcolo le azioni idrolitiche e le elettrolitiche, e « le altre considerazioni estranee all'argomento ».

Modena — Labor. di chimica generale.

Nuove notizie sull'Aporeina e suoi sali.

Nota di VITTORIO PAVESI.

Negli anni decorsi dall'ultima mia nota [1] sugli alcaloidi del Papaver dubium, raccolsi nella stagione propria e nella solita località, quantità varie di materia prima, dalla quale con diversi metodi estrassi la sostanza alcaloidea.

Qui mi limito ad accennare che facendo l'estrazione da materiale frantumato, trattato con calce spenta e poi disseccato all'aria o con etere etilico o con alcool, il reddito è molto inferiore a quello che si ottiene facendo invece un'estrazione all'alcool su materiale umido frantumato, e continuando poi le operazioni nel modo accennato nella mia nota precedente.

Ne deduco che mediante l'essicazione a contatto della calce, l'alcaloide libero va in parte distrutto.

Procedendo in seguito come già dissi, ebbi una massa d'aspetto resinoso dapprima molle e che poi indurisce sensibilmente ed ha un odore speciale, che ricorda quello del tabacco.

Su questo materiale greggio feci vari tentativi onde poter separare l'aporeina mediante cristallizzazione in un appropriato solvente, cosa che nel 1907 non mi era riuscita.

Questi tentativi mi portarono a stabilire che l'aporeina si può ottenere cristallizzata soprasaturando a caldo con apparecchio a ricadere la sua soluzione in etere di petrolio (P. E. 45-50° C.).

Da questa cristallizza bensì, ma solo in particolari ed ignote condizioni, e sempre dopo un periodo assai lungo di sopra saturazione.

L'alcaloide si può avere sia sotto forma di mattoni a struttura interna cristallina, sia anche sotto forma di prismetti ben definiti irradianti da un centro.

[1] V. Pavesi — Ancora sull'aporeina e di altri alcaloidi del Papaver dubium. Gaz. Chim. XXXVII, I, 1907.

I cristalli summenzionati diedero nettamente con i vari reattivi coloranti degli alcaloidi, le stesse reazioni avute col cloridrato.

Una determinazione d'azoto eseguita col metodo Dumas sui cristalli previamente asciugati su essicatore ad acido solforico, diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1517 diedero 6,8 cc a 16,5° C. e 746 mm.

Calcolato per $C_{18}H_{16}NO_2$: N 5,03 ; trovato : N 5,12.

La determinazione del peso molecolare fatta col metodo crioscopico impiegando il benzolo come solvente, ha dato risultati che vanno abbastanza d'accordo con la formola sopracitata.

I cristalli ottenuti da successive soluzioni in etere di petrolio (colorati solo debolmente di giallo-verdastro) fondono a 88°-89° C. (P. F. corr.), in un liquido giallo-verde fluorescente, che tale si conserva fino a 225° C. A questa temperatura, la porzione maggiormente esposta all'aria incomincia ad imbrunire, mentre quella più profonda non diventa bruna che a 260° C. trasformandosi in massa nera fra 280° e 290° C.

L'annerimento è dovuto ad ossidazione; riscaldando infatti l'aporeina in tubo chiuso contenente un gas inerte (H, CO_2) anche a temperatura più elevata di quella ultimamente citata, non sembra alterarsi gran che, conserva la fluorescenza caratteristica e pare anche suscettibile di distillazione.

L'aporeina cristallizzata è molto solubile in benzolo, xilolo, solfuro di carbonio, cloroformio, bromoformio, acetone, etere acetico; si scioglie bene in etere etilico, alcool metilico, etilico assoluto, amilico e isobutilico; si dimostra poco solubile in benzina (P. E. 80°-100° C.), ligroina (P. E. 100°-120° C.), meno solubile in etere di petrolio (etere usato P. E. 40°-50° C.).

Nell'etere di petrolio bollente si scioglie nella proporzione di circa l'11 %, mentre a temperatura di 15°-20° C. soltanto nella proporzione del 3,5 % circa.

Tanto l'aporeina fusa quanto quella in soluzione presenta in molti, ma non in tutti i solventi una spiccata fluorescenza cerulea molto simile a quella data dai sali di chinina. Tale fluorescenza è specialmente evidente usando la luce del magnesio come insegna il Denigès [1].

[1] I. Pharm. Chim. 1903, I, 505.

Essa però con cloroformio, bromoformio, tetracloruro di carbonio, solfuro di carbonio anche purissimi, manca completamente: si tratta forse di un annientamento di fluorescenza dipendente dalla formazione instabile di un composto di trasposizione coi derivati alogenati e solforati degli idrocarburi come suppose Kehrmann riguardo al comportamento dell'arolo. La fluorescenza è probabilmente proprietà intrinseca dell'alcaloide e apposite ricerche potrebbero condurre a deduzioni circa la costituzione dell'aporeina.

Le soluzioni in alcool presentano reazione nettamente alcalina.

I cristalli sciolti in alcool si dimostrarono destrogiri al polarimetro.

Gr. 2,0727 sciolti in 25 cc. di alcool etilico a 95 $^0/_0$ (15^0 C.) con tubo di due decimetri, diedero una deviazione media di + 12^0 18′ a temperatura di 15^0 C. Quindi il potere rotatorio specifico a luce gialla in alcool al 95 $^0/_0$, in soluzione risulta eguale a + 75,19.

Circa i caratteri cristallografici non ho che a riportare i dati fornitimi dal chiar.mo prof. Luigi Brugnatelli della R. Università di Pavia.

« Sistema monoclino. (I cristalli essendo tutti impiantati per una estremità dell'asse y, non si potè rilevare se appartengono alla classe emimorfa, come sarebbe richiesto dalla legge Pasteur essendo la sostanza otticamente attiva; nemmeno le figure di corrosione mi diedero risultato decisivo in proposito).

Forme osservate {100}, {001}, {$\bar{1}$01}, {110}.

Costanti:

a : b : c = 2,219 : 1 : 3,03 β = 46^{0}45′.

Calcolate da:

(100) : (001) = 46^{0}45′, (110) : ($\bar{1}$10) = 63^{0}44′, ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = 37^{0}35′.

Data la imperfezione delle faccie queste misure devono essere considerate solo come approssimative.

I cristalli sono ordinariamente tabulari secondo (100) ed allungati secondo y. Il piano degli assi ottici è normale a (010), la bisettrice acuta è nel piano xy.

Angolo degli assi ottici non molto grande (circa 60^0); $\rho < \nu$. Doppia rifrazione energica e positiva. Pleocroismo sensibile ».

***

Sali di aporeina.

Cloridrato. — Per quanto riguarda questo sale mi rimetto completamente alla mia precedente nota. Qui parlerò soltanto dell'azione dell'acido cloridrico sull'aporeina cristallizzata, ottenuta senza trattamento con acidi minerali.

Come si vede dalla mia precedente nota, studiai l'aporeina specialmente sotto forma di cloridrato. Era lecito dubitare, ad onta delle reazioni cromatiche, che l'alcaloide così avuto fosse un derivato dell'azione degli acidi minerali (HCl) sopra un ipotetico alcaloide originario.

Necessitava ora, avendo ottenuto sempre l'alcaloide con acidi organici diluiti, vedere se l'acido cloridrico era capace di trasformare l'aporeina cristallizzata in un altro composto.

Trattai perciò circa gr. 0,5 di Aporeina con 1 grammo di acido cloridrico in soluzione piuttosto diluita a caldo: il liquido si colorò solo debolmente in giallo, ma non in aranciato: poi per raffreddamento, ebbi scaglie madreperlacee bianche, che separai con la filtrazione. Le sciolsi in acqua, ed estrassi con etere, dopo trattamento con carbonato sodico.

Evaporato l'etere, ebbi il solito residuo amorfo, che sciolto in etere di petrolio a caldo, dopo qualche giorno lasciò depositare bei prismetti partenti da un centro e fondenti a 88-89° C.

Risulta quindi che per l'azione dell'acido cloridrico sull'aporeina pura non si ha trasposizione molecolare nè alterazione sensibile.

Bromidrato. — Si ottenne trattando la soluzione dell'acetato con bromuro di sodio e filtrando.

Lavato, lo sciolsi in acqua, nel quale solvente si dimostrò assai poco solubile. Per raffreddamento si ebbe precipitato cristallino di scaglie madreperlacee gialliccie. Il bromidrato incomincia ad alterarsi sopra 190° C. e sopra 210° C. diventa nero verdastro, e fonde poi con decomposizione, a temperatura più elevata.

Iodidrato. — Si ottenne da una soluzione acetica trattando con soluto di ioduro di potassio.

Si ha così forte precipitato amorfo biancastro poco solubile in

acqua. Sciolto in acqua calda, cristallizza per raffreddamento in lamine scagliose madreperlacee di leggero color giallo verdastro.

Incomincia ad alterarsi a 200-210° C. e fonde in un liquido olivastro a 250-255° C.

Solfato neutro. — Trattando una data quantità di aporeina con la quantità calcolata di acido solforico in soluzione acquosa, l'aporeina a circa 50-60° C. si scioglie completamente, dando un liquido leggermente colorato in bruno.

Per raffreddamento il liquido si rapprende in un magma cristallino bianco costituito da filamenti finissimi del diametro di 1 a 2 μ.

Dopo rieristrallizzazione, previa filtrazione a pressione, fu essicato su acido solforico.

Si ebbe così una massa giallastra, trasparente a 70-75° C., sopra 100° C. opaca, e nero-brunastra fra 200° e 220° C.

Il sale è alterabilissimo all'aria ed alla luce, trasformandosi in polvere rosso-bruna. Anche le soluzioni si alterano rapidamente prendendo un colore bruno intenso in seguito a scomposizione parziale dell'alcaloide.

Nitrato. — Fu ottenuto trattando una data quantità di Aporeina con una quantità calcolata di acido nitrico in soluzione acquosa a caldo. Il liquido, colorato in arancio, per raffreddamento deposita cristalli bianchi sottili aghiformi riuniti in ammassi dendritici o irradianti da un centro.

I cristalli raccolti sul filtro, lavati ed essiccati sull'acido solforico, incominciano ad alterarsi sopra 200° C., a 220° C. prendono un colore verde oliva intenso e a 240° C. fondono in un liquido nerastro.

Acetato. — Fu preparato trattando una data quantità di Aporeina con una quantità calcolata di acido acetico in soluzione acquosa o alcoolica.

Contrariamente a quanto affermai nella mia precedente nota, l'acetato non presenta nessuna tendenza alla cristallizzazione.

Per evaporazione del solvente prende l'aspetto di una massa resinosa amorfa.

Ossalato acido. — Si ottenne trattando una data quantità di Aporeina cristallizzata con una quantità calcolata di acido ossalico.

Cristallizza dall'alcool in tavole bianche variamente raggruppate

ad angoli ben definiti e fonde fra 89° e 90° C. in un liquido pressochè incoloro.

È abbastanza solubile specialmente a caldo nell'alcool e nell'acqua.

Malato acido. — Si ottenne analogamente all'ossalato.

Cristallizza dall'alcool e dall'acqua in prismetti variamente raggruppati che sono pochissimo solubili in acqua. Verso 180° C. i cristalli si colorano in giallo spiccato e fondono con leggero imbrunimento e sviluppo di gas a 198°.

Tartrato acido. — Si ottenne analogamente all'ossalato e al malato.

Per trattamento di un soluto di Aporeina con un soluto di acido tartarico in alcool, il sale precipita sotto forma di aghetti variamente raggruppati. Sciolto a caldo in alcool, si depone per raffreddamento sotto forma di belle tavole incolore ad angoli ben definiti e variamente uniti.

I cristalli ingialliscono a 175° C. e a 190° C. fondono e si decompongono con sviluppo di vapore.

Citrato acido ($C^6H^8O^7\bar{A}^{2-}$). — Trattando a caldo una data quantità di Aporeina con una quantità calcolata di acido citrico corrispondente alla formola sopracitata, si ha soluzione completa, dalla quale, per raffreddamento, si deposita il sale in aghetti finissimi irradianti da un centro in modo da costituire glomeruli, fusibili a 81-82° C. in un liquido limpido.

Benzoato. — Trattando una data quantità di Aporeina con una corrispondente quantità di acido benzoico in alcool non si ha precipitato.

Per evaporazione del solvente resta come residuo una massa viscosa che poi indurisce come una resina.

Il benzoato è poco solubile in acqua, molto più solubile in alcool ed etere, ma non presenta alcuna tendenza alla cristallizzazione in questi solventi.

Salicitato. — Ottenuto analogamente al benzoato. Massa non cristallizzabile di aspetto resinoso, molto solubile in alcool, meno in acqua.

***

Prima di chiudere, devo qui far notare che la massa alcaloidea greggia avuta dalle prime estrazioni si dimostra quasi totalmente

solubile in etere di petrolio a caldo, ma lascia però sempre una piccola parte insolubile che dà reazioni cromatiche analoghe a quelle dell'Aporeina pura.

Di queita porzione insolubile in etere di petrolio, data la piccola quantità di materiale disponibile, non intendo qui ora parlare.

Dalla porzione solubile in etere di petrolio può separarsi, sia contemporaneamente sia dalle soluzioni madri, piccola quantità di una base ben diversa dail'aporeina, che cristallizza in agglomerati bianchi.

Separati meccanicamente questi agglomerati bianchi che sono pochissimo solubili in etere di petrolio anche a caldo, si sciolgono in alcool dal quale, per evaporazione, si hanno tavole rombiche ad angoli ben definiti e che dopo ripetute cristallizzazioni fondono a 176-178° C.

Questa base, diversa dall'aporeina, trattata con acido cloridrico, si scioglie, dando un liquido incoloro, che precipita per aggiunta di alcali. Riestratta con etere dà le medesime reazioni cromatiche della base primitiva, delle quali reazioni cito la più spiccata cioè quella che si ha col reattivo Kober modificato (gr. 0,01 di triossimetilene in 10 cc. di acido solforico concentrato).

Con questo reattivo la base dà colorazione giallo-oliva che assume poi un bel colore verde-oliva sempre più intenso, a margini chiari, diventa finalmente giallo lasciando un precipitato olivastro.

Anche di questa base mi riservo di parlare in seguito se mi sarà possibile stabilire la sua affinità con qualcuna delle basi già citate nella mia precedente nota.

Seguendo il processo citato in principio, conservando cioè la massa alcaloidea sotto etere di petrolio e al riparo dalla luce, non mi riuscì più di isolare la benchè minima quantità di quella sostanza di natura basica da me chiamata Aporeidina e sospettata come un alcaloide accompagnante la Aporeina nel lattice del *P. dubium.*

È perciò giocoforza concludere che l'aporeidina deriva da alterazione dell'aporeina per effetto della luce e dell'aria o da alterazione della sostanza insolubile in etere di petrolio e da me non definita.

Con questa mia memoria credo di aver portato un notevole contributo alla conoscenza del nuovo alcaloide da me trovato nel *pa-*

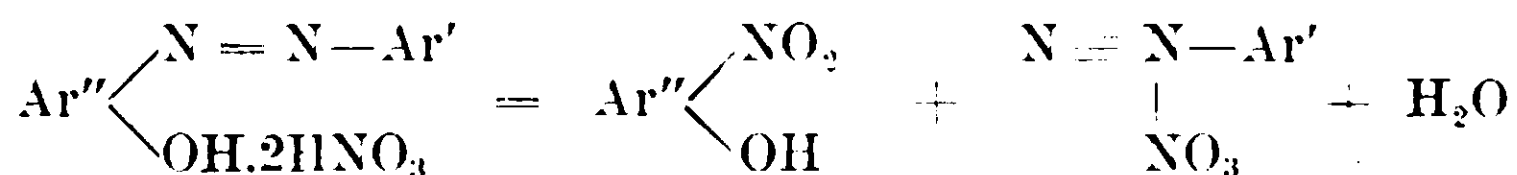
paver dubium, alcaloide che per molti caratteri fisico-chimici e fisiologici, come ho sostenuto in altra mia nota [1] è degno di nuovi studi e di più vaste ricerche.

Piacenza — Laboratorio Chimico Principale.

Sui nitrati degli ossiazocomposti
Nota di G. CHARRIER e G. FERRERI

Come è noto da alcune nostre memorie [2] gli eteri degli arilazo-βnaftoli possono combinarsi coll'acido nitrico per formare nitrati contenenti due molecole di acido, i quali danno luogo ad un'interessante scissione, che abbiamo chiamato *diazoscissione*, per la quale risulta un nitrato di arildiazonio ed etere dell'1-nitro-2naftol, andando nel resto del β-naftol il nitrogruppo a sostituire l'azogruppo.

Ora siamo riusciti a stabilire in generale l'esistenza dei nitrati degii ossiazocomposti (sia orto- che para- derivati) e a mettere in chiaro che questi corpi, contenenti essi pure due molecole di acido nitrico, trattati opportunamente danno luogo in modo elegante e quantitativo alla diazoscissioue. Dimodochè l'equazione

$$Ar''\begin{cases} N = N-Ar' \\ OH.2HNO_3 \end{cases} = Ar''\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases} + \begin{matrix} N \equiv N-Ar' \\ | \\ NO_3 \end{matrix} + H_2O$$

può ritenersi generale per tutta questa importante serie di corpi.

Mentre rammentiamo che l'esistenza e il comportamento dei nitrati sono una nuova conferma del nostro modo di considerare le reazioni dei sali di diazonio sui fenoli (copulazione), ampiamente già esposto altrove [3], ci permettiamo di far notare come sulla diazoscissione dei nitrati degli ossiazocomposti si possa fondare un nuovo metodo di indagine non meno preciso e forse in qualche caso più generalmente applicabile di quello dellà scissione per riduzione (reduktive spaltung) di Witt per stabilire la costituzione degli ossiazocomposti.

(1) V. Pavesi — Sull'azione fisiologica dell'aporeina — Guglielmo da Saliceto — Rivista Sanitaria — Piacenza N. 6-10 — A. 1913.
(2) G. *43*, II. 148, 211. 227 (1913).
(3) G. *43*, II, 148, (1913).

Infatti noi abbiamo generalmente stabilito che i nitrati degli ossiazocomposti e dei loro eteri scaldati leggermente da soli o in presenza di solventi non capaci di dissociarli e che non reagiscano nelle condizioni dell'esperienza coll'acido nitrico (cloroformio anidro, benzina e ligroina anidra, etc.) danno luogo alla diazoscissione, nella quale si stacca il radicale aromatico non contenente l'ossidrile sotto forma di nitrato di diazonio, mentre al posto dell'azogruppo entra nel radicale aromatico ossidrilato un nitrogruppo.

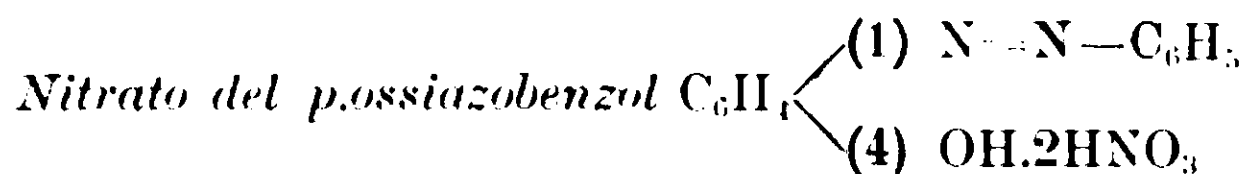
Questa semplice reazione, che avviene, trovando le opportune condizioni, quasi sempre in modo quantitativo, ci permette dunque di ottenere da un lato allo stato di nitrato di diazonio e quindi di caratterizzarlo facilmente, sia copulandolo con un fenol di cui sia noto l'ossiazocomposto, sia colle numerose reazioni, a cui si possono sottoporre i diazosali, il radicale aromatico che aveva preso parte alla formazione dell'ossiazocomposto sotto forma di sale di diazonio, mentre dall'altro lato ci fornisce un nitrofenol, che contiene il nitrogruppo nella posizione in cui si trovava l'azogruppo. Rimane perciò facile stabilire la posizione dell'azogruppo nell'ossiazocomposto primitivo, conoscendo la posizione del nitrogruppo in questo nitrofenol.

O. Schmidt (¹) aveva proposto come metodo di ricerca della costituzione degli ossiazocomposti l'azione dell'acido nitrico fumante. Abbiamo già fatto notare in altre memorie (²) come l'acido nitrico fumante agisca troppo energicamente su questi corpi dando luogo in alcuni casi a polinitroderivati e ottenendosi quasi sempre, a causa di reazioni secondarie, nitrati di nitroarildiazonii.

I nitrati degli ossiazocomposti sono in generale sostanze ben cristallizzate di colore da rosso granato a rosso bruno, dotate talora di riflesso metallico, che scaldate rapidamente si decompongono violentemente, capaci di esplodere spontaneamente con violenza, poco stabili, poichè dopo poche ore cominciano a decomporsi benchè in minima parte spontaneamente in nitrofenol e in nitrato di diazonio, igroscopiche e decomponibili in acido nitrico e nell'ossiazocomposto da cui derivano per azione dell'umidità atmosferica. L'acqua li dissocia completamente in poco tempo: altrettanto fanno l'alcool, l'etere

(¹) B. *38*, 3201 (1905).
(²) G. *42*, II, 117 (1912): *43*, II, 151 (1913).

e in generale i solventi organici capaci di sciogliere l'acido nitrico. Sono invece pressochè insolubili in benzolo, toluene, benzina e ligroina.

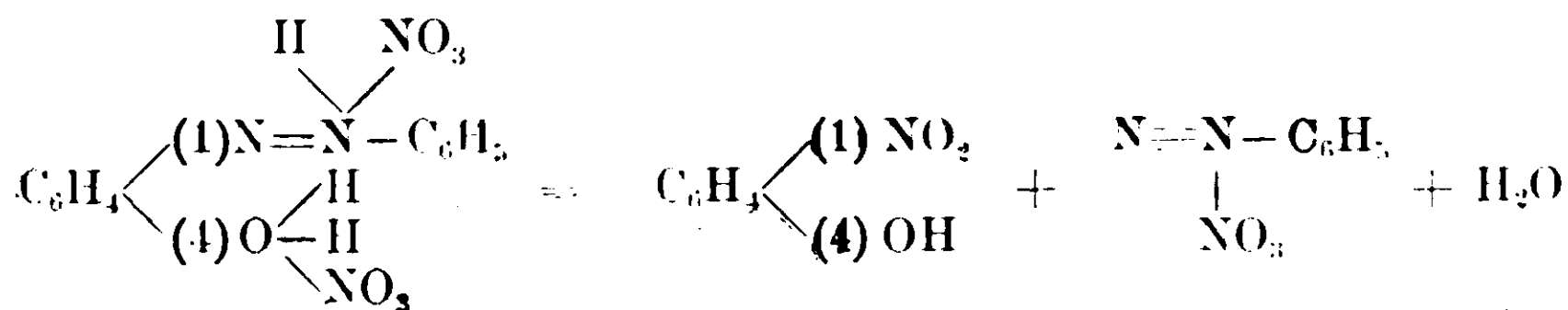
Nitrato del p.ossiazobenzol $C_6H_4 \begin{cases} (1)\ N=N-C_6H_5 \\ (4)\ OH.2HNO_3 \end{cases}$

Trattando con raffreddamento in miscuglio frigorifero di sale e ghiaccio una soluzione di p.ossiazobenzol in alcool assoluto satura con una soluzione eterea di acido nitrico 1.48 circa al 50 $^0|_0$ (farla al momento e conservarla in miscuglio) si separa il nitrato in forma di cristalli costituiti da fogliette di color granato scuro, con riflesso metallico dorato se in presenza di etere, i quali, lavati con poco etere anidro e seccati rapidamente nel vuoto, si decompongono violentemente verso 75^0 se vengono scaldati rapidamente.

I. gr. 0,2374 di sostanza fornirono gr. 0,3794 di anidride carbonica e gr. 0,0820 di acqua.

II. gr. 0,3646 di sostanza diedero cc. 54,5 di azoto (H_0 = 732,984 t = 18^0), ossia gr. 0,060969. Cioè su cento parti:

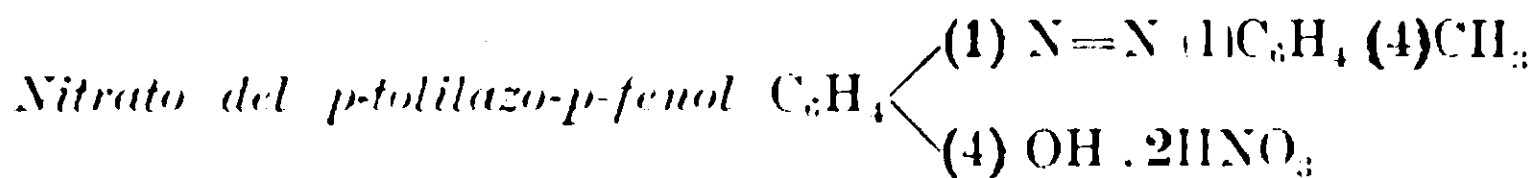
	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_2O.2HNO_3$
Carbonio	43,58	—	44,44
Idrogeno	3,83	—	3,70
Azoto	—	16,72	17,28

Il nitrato del p.ossiazobenzol è dissociato dall'alcool assoluto e dall'etere, mentre il benzolo, il cloroformio e la benzina di petrolio anidri non lo decompongono o soltanto in minima parte: questi liquidi non lo sciolgono, mentre nei primi è solubilissimo. Il nitrato si decompone talora spontaneamente e con violenza, tanto da dar luogo ad una vera esplosione. Scaldato verso 75^0 fornisce nitrato di fenildiazonio e p.nitrofenol, dando luogo alla caratteristica diazoscissione, che avviene secondo l'equazione seguente:

$$C_6H_4 \begin{cases} (1)N{=}\overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\ \diagup}{N}}-C_6H_5 \\ \quad\quad\ \diagup H \\ (4)O-H \\ \quad\ \diagdown NO_3 \end{cases} = C_6H_4 \begin{cases} (1)\ NO_2 \\ (4)\ OH \end{cases} + \begin{matrix} N{\equiv}N-C_6H_5 \\ | \\ NO_3 \end{matrix} + H_2O$$

Però operando in questo modo si riesce difficilmente a moderare la reazione e il rendimento in questi prodotti è quindi scarso. Abbiamo trovato che la diazoscissione del nitrato del p.ossiazobenzol è invece quantitativa, quando si scaldi a bagno-maria il composto in presenza di cloroformio, di benzolo o meglio di benzina anidra. In tal caso la porzione insolubile nella benzina è costituita da nitrato di fenildiazonio, che venne caratterizzato copulandolo con β-naftol, per cui si ottenne fenilazo-β-naftol, fusibile a 133°. Inoltre venne sciolto in alcool assoluto e riprecipitato con etere in aghetti bianchi, solubilissimi in acqua e che vennero riconosciuti per nitrato di fenildiazonio alla loro esplosibilità per il riscaldamento.

La soluzione benzinica lascia per svaporamento del solvente un residuo, che cristallizzato dall'acqua si presenta in cristalli bianchi, prismatici, fondenti a 114–115°, che si dimostrano costituiti da p-nitrofenol. Il composto infatti fonde nell'acqua a 48°, non è volatile in corrente di vapore, ed è solubilissimo nelle soluzioni alcaline diluite con colorazione gialla.

Il nitrato del p.ossiazobenzol trattato con acqua si decompone lentamente fornendo fenilazo-p-fenol (p.ossiazobenzol) o probabilmente il suo idrato e acido nitrico. Lasciato all'aria il nitrato è igroscopico. È poco stabile, e dopo poche ore che è stato preparato contiene già nitrato di fenildiazonio, poichè trattato con acqua la soluzione acquosa si colora in rosso e precipita con β-naftol sciolto in alcali.

Nitrato del p-tolilazo-p-fenol $C_6H_4 \begin{cases} (1)\ N{=}N\ (1)C_6H_4\ (4)CH_3 \\ (4)\ OH\ .\ 2HNO_3 \end{cases}$

Ottenuto come il nitrato del p-ossiazobenzol, si separa dall'etere in finissimi aghetti o fogliette di color rosso vivo, che seccate nel vuoto diventano di color rosso-granato scuro, fusibili a 54-55° e che si decompongono verso 71°.

È notevole la stabilità di questo nitrato che può venir fuso e riottenuto per raffreddamento inalterato in cristalli prismatici.

Soltanto verso 71° avviene la diazoscissione, che può venir regolata abbastanza bene anche direttamente. Scaldando in presenza di ligroina si riesce a scindere quantitativamente il nitrato in p-nitrofenol, che cristallizzato dall'acido cloridrico concentrato fonde a 114° e in nitrato di p-tolildiazonio, che, copulato con β–naftol, diede p-tolilazo-β-naftol, fusibile a 135°.

Solubile in alcool ed in etere si scioglie pure discretamente nel cloroformio, dal quale solvente può cristallizzare in aghi prismatici rossi.

Nitrato del fenilazo-α-naftol $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)\ OH\\(4)\ N{=}N.C_6H_5\end{matrix}\right. .\ HNO_3$

Si ottiene in forma di splendide fogliette di color verde cantaride trattando una soluzione di fenilazo-α-naftol in acido acetico glaciale con soluzione eterea di acido nitrico. Scaldato fonde verso 58-59°, decomponendosi violentemente a 60°.

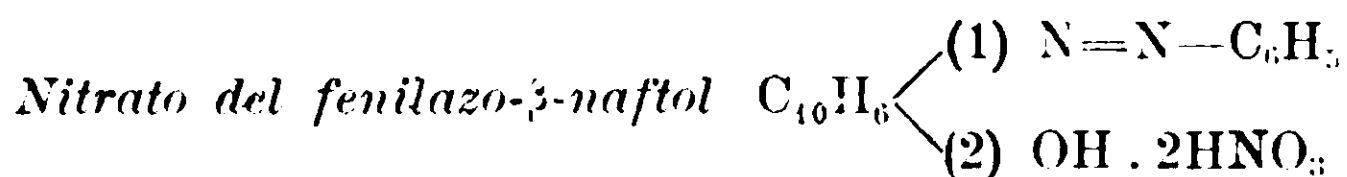
I. gr. 0,2306 di sostanza diedero gr. 0,5232 di anidride carbonica e gr. 0,0868 di acqua.

II. gr. 0,1636 di sostanza fornirono cc. 18,8 di azoto (H_0 = 740,209 t = 15°), ossia gr. 0,021562. Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O.2HNO_3$
Carbonio	61,87	61,73
Idrogeno	4,18	4,18
Azoto	13,18	13,50

Poco solubile nell'alcool e nell'etere, è pressochè insolubile nella ligroina e nel benzolo, discretamente solubile invece nel cloroformio. Questo nitrato contiene una sola molecola di acido nitrico É molto più stabile degli altri nitrati descritti, ciò che d'altronde era facile a prevedersi, data la basicità molto più forte del fenilazo-α-naftol.

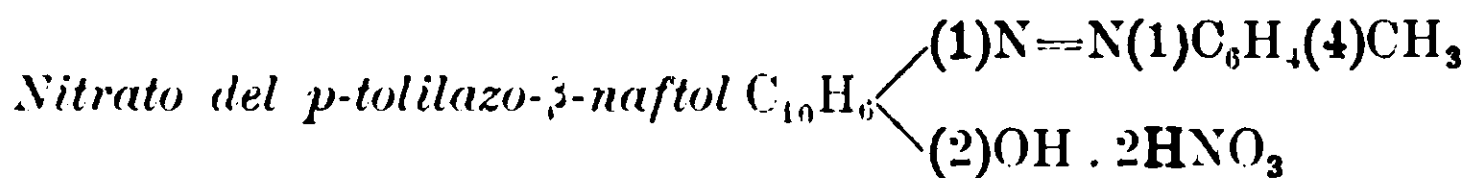
Scaldato cautamente verso 60° si scinde in parte in 4-nitro-1-naftol, fusibile a 164°, ed in nitrato di fenildiazonio, che copulato con β-naftol diede fenilazo-β-naftol, fusibile a 133°, mettendosi probabilmente in libertà per ogni due molecole di nitrato una molecola di fenilazo-α-naftol.

Nitrato del fenilazo-β-naftol $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)\ N{=}N{-}C_6H_5\\(2)\ OH\ .\ 2HNO_3\end{matrix}\right.$

Una soluzione satura di fenilazo-β-naftol in cloroformio anidro per addizione di acido nitrico sciolto in etere (raffreddamento in miscuglio frigorifero) lascia cristallizzare il nitrato in forma di aghetti rosso-bruni, con riflesso metallico verde o dorato.

Scaldato esso si fonde decomponendosi più o meno violentemeute verso i 40°.

Se si scalda cautamente da solo o meglio in presenza di ligroina anidra si scinde in nitrato di fenildiazonio, che venne copulato con β-naftol (fenilazo-β-naftol P. F. 133°) e in 1-nitro-2 naftol, che cristallizzato dall'alcool forma aghi prismatici gialli, fusibili a 103°.

Il nitrato del fenilazo-β-naftol è poco stabile; si conserva pochissimo inalterato, viene decomposto facilmente dall'umidità atmosferica e istantaneamente dall'acqua. Dissociato facilmente dall'alcool e dall'etere, è pressochè insolubile in ligroina secca.

Nitrato del p-tolilazo-β-naftol $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)N{=}N(1)C_6H_4(4)CH_3 \\ (2)OH \, . \, 2HNO_3 \end{cases}$

Si ottiene collo stesso metodo del fenilazo-β-naftol in forma di aghetti rossi, con riflesso dorato, che scaldati verso 70° diventano gialli, per fondere con decomposizione verso 85°.

La colorazione gialla, che compare verso 70°, è dovuta alla formazione dell'1-nitro-2-naftol. Dissociato dall'alcool e dall'etere, si scioglie discretamente nel cloroformio ed è invece insolubile in ligroina.

La diazoscissione del nitrato del p.tolilazo-β-naftol, che avviene molto facilmente e in modo quantitativo scaldando questo composto da solo verso 70°, porta naturalmente a nitrato di p.tolildiazonio ed a 1-nitro-2-naftol.

Torino — Istituto Chimico della R. Università.

Sulla teoria del potere rotatorio dei liquidi.
Nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI.

Riferisco nella presente nota i risultati di alcune esperienze suggerite da considerazioni che, per quanto mi risulta, finora non erano state rese note da altri.

Dalla teoria di van't Hoff e dal tentativo, sia pure solo parzialmente riuscito, del Guye, è stabilito che il valore del potere rotatorio dipende dal grado di asimmetria della molecola. Siccome peraltro la natura di questa asimmetria è diversa a seconda dell'orientamento sotto cui si considera la molecola, così mi sembra inevitabile la conclusione che il potere rotatorio, quale viene osservato sperimentalmente, rappresenta in realtà un valore medio fra una quantità di poteri rotatori più o meno diversi fra loro. Considerando

infatti, per premiere un caso semplice, una molecola $C.R_1R_2R_3R_4$, è evidente che la asimmetria, che trova sul suo cammino un raggio di luce polarizzata che la incontra secondo la direzione della retta R_1C, sarà differente da quella che troverebbe secondo la direzione R_2C, o R_3C, o R_4C; anzi, a qualsiasi direzione diversa corrisponderà una diversa asimmetria e quindi una azione diversa sul piano di polarizzazione. Siccome a causa dell'azione termica lo stato delle molecole nell'interno del liquido deve considerarsi come perfettamente disordinato, così un raggio di luce polarizzata che attraversi un liquido attivo ne incontra le molecole in tutte le direzioni possibili, l'effetto sperimentalmente riconoscibile rappresentando quindi la somma di tanti singoli effetti elementari tutti disuguali fra loro. Ma supponiamo invece che le molecole possano tutte orientarsi in una direzione determinata; allora il raggio di luce polarizzata subirà l'effetto di un solo tipo di asimmetria, e quindi l'attività della nostra soluzione risulterà diversa dalla ordinaria, effetto analogo, se anche in proporzioni minori, avendosi se solo una parte delle molecole subisce l'orientamento, o, che è lo stesso, se ogni molecola le subisce solo per brevi intervalli.

In tesi generale, qualunque forza capace di agire disugualmente sui singoli atomi dovrebbe determinare un certo orientamento della molecola, ma quella da cui più verosimilmente ci si può attendere un effetto apprezzabile è l'azione di un campo elettrico sugli joni [1].

[1] Un caso in cui l'orientamento delle molecole sembra effettivamente realizzabile anche allo stato liquido ci è dato dai cosidetti cristalli liquidi, secondo la teoria del Bose (Nernst, Theor. Chemie. 1913,667), e si potrebbe qnindi pensare a osservare se, nel caso di sostanze attive, il potere rotatorio non ne varia quando, come han fatto Mauguin e v. Wartenberg, se ne effettua l'orientamento per opera di un campo magnetico. Peraltro i valori del potere rotatorio osservati dal Vorländer sui cristalli liquidi sono così enormemente superiori a quelli che le medesime sostanze presentano allo stato di soluzione (Ber., *41*, 1908, 2036), da rendere assai verosimile che il potere rotatorio del cristallo liquido sia dovuto ad aggregati asimmetrici di molte molecole semplici. Sotto questo riguardo, e sempre mantenendoci sul campo della teoria del Bose, i « cristalli liquidi » dovrebbero essere considerati come fortemente polimerizzati, e ci si renderebbe conto così del loro scarso potere dissolvente, che sarebbe dovuto alla gran differenza di peso molecolare, e qnindi di struttura, fra essi e le sostanze ordinarie (in generale, come si sa, sono più facilmente miscibili le sostanze simili). Se per tal modo l'attività dei cristalli liquidi è dovuta ad aggregati polimolecolari, quasi cristalli elementari, (la cui asimmetria sarebbe determi-

Secondo la teoria degli elettroni, infatti, la carica degli joni elettrolitici è localizzata in alcuni punti, e secondo la teoria atomico molecolare questi punti occupano una posizione invariabile nella molecola, onde l'azione del campo elettrico costituisce una forza applicata in una porzione sola della molecola, che deve così tendere ad orientarla in una determinata direzione: se si tratta di un anione, ad es., la parte dove si trova l'elettrone negativo tenderà a portarsi là dove il potenziale è più elevato, sarà cioè rivolta verso l'anodo.

Per verificare queste previsioni occorre dunque vedere se l'angolo di rotazione della luce polarizzata nella soluzione di un elettrolito attivo varia quando essa è attraversata da una corrente nella direzione del raggio luminoso. A prima vista si potrebbe anzi pensare che la variazione dovesse anche dipendere dalla direzione della corrente, invertendosi di segno coll'inversione di questa; dalla direzione del campo elettrico deve dipendere infatti la orientazione degli joni, e ci si potrebbe forse attendere a un effetto opposto a seconda che il raggio di luce polarizzata incontra la molecola, p. es., nella direzione R_1C o nell'altra CR_1. Ma una breve considerazione mostra che l'effetto, se riconoscibile, deve dipendere dalla intensità del campo, ma non dal suo segno. Si sa infatti che in ottica vale il cosiddetto principio di reciprocità di Helmholtz, per cui tutte le modificazioni che un raggio luminoso subisce nel suo passaggio per un dato mezzo sono indipendenti dalla direzione in cui il passaggio si compie. Per dare un esempio concreto, il potere rotatorio di una lamina di quarzo, dove effettivamente si ammette che gli aggruppamenti attivi abbiano una orientazione determinata, è indipendente dalla direzione con cui la luce l'attraversa. La variazione della rotazione, nel caso nostro, dipenderebbe dunque dall'orientamento delle molecole, ma non dalla loro polarità [1]. Per questa ragione, invece di una corrente diretta potrebbe ugualmente applicarsi una al-

nata da quella delle molecole semplici) una sua variazione per forze esterne per quanto sempre interessante dal punto di vista sperimentale, non porterebbe alcun contributo alla questione di cui qui si tratta, essendo già ben noto che il potere rotatorio, nei cristalli di sistema differente dal primo, varia coll'orientamento.

[1] Come ulteriore argomento può addursi che se la « polarità » delle molecole contasse sul segno della deviazione, sarebbe impossibile constatare la attività delle soluzioni, poichè in esse ogni orientamento è altrettanto frequente come il suo opposto.

ternata, che avrebbe anche il vantaggio di evitare fenomeni secondari agli elettrodi, mentre la indipendenza della conducibilità di una soluzione dalle frequenze sperimentalmente realizzabili mostra che le molecole seguono con *pratica* istantaneità le variazioni del campo elettrico. In pratica tuttavia ho preferito la corrente diretta, il cui uso è didatticamente più elegante, in quanto il campo elettrico non si annulla mai, mentre le conseguenze della polarizzazione elettrolitica sono trascurabili pel brevissimo tempo che è necessario per verificare il potere rotatorio della soluzione sotto corrente.

Il dispositivo sperimentale fu assai semplice. Ad un tubo di vetro di diametro opportuno furon saldati lateralmente e dalla stessa parte due altri tubi lunghi circa 5 cm., della distanza di circa 38 cm. fra loro, destinati a ricevere gli elettrodi, poi fu tagliato ai due capi, circa 2 cm. al di là dei tubi laterali, e se ne smerigliarono gli orifizi, che furon chiusi con due lastrine per tubi polarimetrici. L'apparecchio fu riempito della soluzione da esaminare, fino a una certa altezza dei due tubi laterali, nei quali furono poi immersi, fino a sfiorare il vano del tubo interno, due fili di platino. come elettrodi, che mediante un commutatore potevano esser connessi con una batteria di accumulatori di circa 70 Volta. Come elettrolito si scelse una sostanza di attività possibilmente elevata, per render più facile il riconoscimento di variazioni percentuali anche piccole, e per potere avere rotazioni di parecchi gradi anche in soluzione diluita, il cui uso era indicato per evitare il calore Joule, che avrebbe di per sè potuto far variare il potere rotatorio. Del resto il circuito elettrico si chiudeva solo per pochi secondi ogni volta. Si adoperò quindi l'uranilmalato potassico, preparato secondo le prescrizioni di Walden [1], cioè mescolando soluzioni di nitrato uranilico, ac. malico e potassa nelle proporzioni molecolari 1 : 1 : 4; si ha così un liquido limpido, giallo oro, che dà però in capo ad alcune ore un precipitato di uranato potassico [2]. Esso dava nel tubo in questione una rotazione di circa $-13^{o}09$, e ne fu esaminato il potere rotatorio alla luce gialla del sodio in un polarimetro a campo tripartito di Schmidt e Haensch, che dava $0^{o},01$. Le determinazioni furon fatte

(1) Ber., *30*, 2889.

(2) La presenza di un elettrolito estraneo. come il KNO_3, ha per effetto di accrescere la corrente, ma non fa variare la intensità della forza elettrica che agisce sugli anioni uranilomalici.

sia eseguendo prima una serie di letture senza corrente, poi con corrente (che fu verso 0,01 A.) sia facendo una serie continuata di letture mentre un aiuto, a mia insaputa, toglieva o dava la corrente, o magari ne invertiva il segno. Senza riportare la serie dei valori singoli, basti dire che le letture fatte colla corrente non si differenziano dalle altre al di sopra degli errori sperimentali, e sopratutto che le differenze variano irregolarmente nei due sensi, in maniera che le due medie coincidono. Risulta così che la prevista variazione del potere rotatorio è irriconoscibile nelle condizioni sperimentali adottate.

Questo risultato negativo mi è parso sufficiente risposta alla questione, nè ho giudicato che fosse il caso di estendere e ripetere le misure in condizioni di maggiore sensibilità, per le seguenti ragioni.

Per aumentare la sensibilità si hanno due mezzi: 1° accrescere la intensità della forza direttrice cioè la caduta lineare del potenziale aumentando il voltaggio: 2° accrescere il valore assoluto del potere rotatorio, aumentando la concentrazione. Ora ambedue questi espedienti portano a un aumento della principale causa di errore, che è il calore Joule dovuto al passaggio della corrente, poichè la intensità di corrente, a parità di altre circostanze, è proporzionale sia alla differenza di potenziale agli elettrodi che, approssimatamente, alla concentrazione dell'elettrolito. E' questo uno di quei casi dove si tratta di effetti la cui generica esistenza può prevedersi teoricamente con una certa sicurezza, e nei quali perciò vale la pena di tentare prove sperimentali, per riconoscerne l'ammontare; ma se esso risulta al disotto della sensibilità di una esperienza ordinaria, non è da insistervi, perchè tutti i dispositivi che potrebbero escogitarsi per ottenere una sensibilità maggiore porterebbero alla comparsa di perturbazioni secondarie, superiori all'effetto che si vuole misurare.

Piuttosto è il caso di indagare quali sono le ragioni per cui non si è osservato l'effetto previsto. A criticare le premesse non può seriamente pensarsi. Se anche nessuno dubita che le nostre rappresentazioni materiali sulla costituzione e configurazione sterica delle molecole costituiscono solo una grossolana traduzione della realtà, è certo d'altra parte che hanno con essa sufficienti relazioni di analogia perchè quasi tutte le previsioni fatte sulla base di dette rappresentazioni abbian poi trovato una conferma nella prova sperimen-

tale: è dunque legittimo il loro uso per previsioni, come le attuali, che rientrano perfettamente nell'ordine di quelle avveratesi in altri casi. Se non si sono potute constatare io credo che la causa ne risieda nella piccolezza delle forze che noi possiamo applicare alle molecole per determinarne l'orientamento, di fronte a quelle che ne mantengono il disordinamento continuo.

Anzitutto, infatti, occorre pensare ai movimenti rotatori delle molecole i quali, per il principio del giroscopio, impediscono loro di seguire senz'altro l'impulso di una forza direttrice; ma, nonostante ciò, un certo effetto dovrebbe pure aversi, sia pure in un periodo di tempo lungo rispetto al periodo di rotazione delle molecole, se non vi fossero gli effetti delle collisioni (soprattutto fra joni e molecole del solvente) le quali annichilano ogni volta qualunque orientamento avesse principiato a stabilirsi durante il cammino libero della molecola. Secondo quanto si sa, infatti, queste collisioni sono così frequenti che le intensità di campo adoperabili nel caso delle soluzioni elettrolitiche non hanno il tempo di operare un sensibile orientamento degli joni. Ci se ne può persuadere mediante un breve calcolo, per facilitare il quale si faranno alcune ipotesi semplificative, che saranno, per di più, tutte nel senso che tenderebbe ad accrescere l'effetto, onde, se ne otterremo un risultato sfavorevole, le conclusioni varranno a fortiori per la realtà. Suppeniamo dunque che gli joni elettrolici siano privi di movimenti rotatori e costituiscano sfere di densità uniforme: che il loro diametro sia dello stesso ordine di grandezza di quello che la teoria cinetica attribuisce alle molecole gassose: che la carica elettrica si trovi sulla superficie della sfera: infine, che il campo elettrico agisca fino dal principio e durante poi tutta la rotazione della molecola, normalmente al raggio alla cui estremità si trova l'elettrone, mentre, in realtà, ne sarebbe attiva solo la componente normale al raggio [1]. Assegniamo all'jone il modesto peso molecolare di 100, ciò che, prendendo 61.10^{22} come numero di Avogadro, dà $1,64.10^{-22}$ come massa (in gr.) di un jone solo: ammesso come « densità » della molecola circa 4, se ne deduce un raggio di $2,14.\ 10^{-8}$ cm, e quindi un momento di inerzia di $2,99.10^{-38}$ (secondo la formola $\omega = \frac{2}{5}\, mr,^2$ dove m la massa della

[1] Per quanto si riferisce alle dimensioni molecolari può consultarsi, fra altro, il Cap. 14 del Libro 2º della Theor. Chemie di Nernst.

molecola sferica, r il raggio). Consideriamo una intensità di campo di $1 \frac{\text{Volta}}{\text{cm}}$ (ossia $\frac{1}{300}$ unità elettrostatiche); essendo $4.76.10^{-10}$ la quantità elementare di elettricità, ciò dà un momento di rotazione di

$$\mu = \frac{1}{300} \times 4{,}76.10^{-10} \times 2{,}14.10^{-8} = 3{,}39.10^{-20}$$

Ammettendo, al solito, per semplificare le cose nel senso più favorevole, che al momento in cui il campo comincia ad agire sull'jone (cioè, secondo quanto si è visto, al momento che l'jone è appena uscito da una collisione) il raggio della molecola al cui estremo è l'elettrone si trovi ad angolo retto colla direzione del campo, il tempo necessario perchè la molecola si giri di $\frac{\pi}{2}$ cioè si orienti completamente, è dato (in base alle semplificazioni ammesse) da

$$\frac{\pi}{2} = \frac{\mu}{\omega} t^2 \quad ;$$

in numeri, si trova $t = 1{,}66.10^{-9}$ secondi.

Ora, secondo un calcolo del van Laar [1] il tempo medio fra due collisioni è dell'ordine di grandezza 10^{-14} ($4{,}98.10^{-14}$ pel Cl-jone, a 18°). Si vede dunque che anche colle ipotesi fatte l'azione direttiva del campo è praticamente nulla: essa potrebbe aumentarsi, è vero, aumentando la caduta lineare del potenziale, ma, poichè il tempo necessario a far girare la molecola varia inversamente alla radice quadrata della intensità di campo, già per ridurre quel tempo a un decimo (vantaggio insignificante) occorrerebbe una caduta di 100 Volta per cm, valore enorme per un elettrolito. E' anche da concedere che nel nostro calcolo ci sono delle semplificazioni molto spinte: ma son tutte nel senso favorevole [2], e la diversità fra i due tempi è così grande da non potersi ritenere che con un calcolo rigoroso (impossibile, del resto, a farsi colle cognizioni attuali sul mondo molecolare) si varierebbero essenzialmente le conclusioni.

Queste considerazioni sono forse adatte a spiegare anche l'insuccesso di tutte le esperienze in cui si è tentato di realizzare *sintesi*

(1) Theoretische Elektrochemie, 78.

(2) Così, secondo lo Smoluchowski le collisione delle molecole liquide sono dell'ordine di grandezza di 10^{20} per secondo; io ho dato la preferenza al numero del van Laar sia perchè rappresenta un valore minimo, sia anche perchè è più direttamente dedotto dai fenomeni dell'elettrolisi.

asimmetriche sotto l'influenza di agenti fisici (campi magnetici, luce polarizzata circolarmente, ecc.). Anche prescindendo dai casi in cui, come osserva il Guye, (1) l'ambiente non era realmente asimmetrico nel senso voluto dal Curie, le forze che si son potute applicare erano in ogni caso troppo al disotto del necessario: cosi, ad es., l'azione dirigente che può esercitare la luce polarizzata circolarmente è, presumibilmente, dell'ordine di grandezza della pressione della luce, mentre dovrebbe, anch'essa, operare un orientamento completo della molecola fra due collisioni. E lo stesso può dirsi di un campo magnetico, elettrostatico, ecc.: sono sempre le collisioni intermolecolari che inevitabilmente frustrano questi tentativi, impedendo l'accumularsi dei piccoli effetti.

Difatti, noi vediamo che i soli casi in cui si son realmente potute ottenere sintesi asimmetriche (per via chimica), sono stati quelli in cui si sono utilizzate forze della stessa natura delle altre che determinano il disordinamento delle molecole, e, sopratutto, forze che erano aiutate, non contrastate dalle collisioni intermolecolari: e cioè, l'azione dirigente che sui nuovi atomi esercitavano gli aggruppamenti asimmetrici preesistenti.

In quanto precede abbiamo applicato ai fenomeni del mondo molecolare le formule generali della meccanica, mentre al giorno d'oggi diventa sempre più dubbio se esse mantengano anche in tal caso la loro validità (2). Ma è da osservare che una obiezione di questo genere, anzichè demolire, conferma le conclusioni a cui siamo giunti; mostrandoci che le forze attive fra le molecole sono di tutt'altro ordine di quelle di cui possiamo sperimentalmente disporre.

(1) Jour. de chim. phys., 7, (97-100).

(2) Vedi, ad es., le considerazioni finali di Nernst sulla teoria dei Quanti (Z. Elektroch., 17,265).

Ricerche sull'azione dei sali di magnesio sui complessi di alluminio, ferro e bismuto con sostanze organiche.

Nota di A. QUARTAROLI.

I. *Questioni relative ai sali complessi di metalli polivalenti con sostanze organiche.*

Il fenomeno dell'impedita precipitazione degli idrati di certi metalli in presenza di sostanze organiche contenenti molti ossidrili, particolarmente ossiacidi, costituisce uno dei casi più generali e tipici di formazione di sali complessi e interessa notevolmente la chimica analitica.

Il comportamento del rame, del ferro e dell'alluminio con dette sostanze organiche è stato specialmente oggetto di molte ricerche delle quali troviamo notizie anche nei più vecchi trattati. Per es. sul trattato di Dumas (1833) si riporta che il Bose avrebbe osservato che la precipitazione del ferro allo stato di idrato è impedita dal siero del sangue, dalle soluzioni calde di amido e gelatina, dalle soluzioni di taluni zuccheri, di glicerina, mannite, acido tartarico, citrico, malico, mucico, chinico e pectico e che tali sostanze, a una maggiore concentrazione, impediscono anche la precipitazione di idrato di alluminio. Uno studio sistematico allo scopo di ricercare quali fossero i principali tipi di sostanze organiche atte a impedire la precipitazione dell'alluminio venne eseguito dal Roskowsky [1], il quale giunse alla conclusione che le sostanze con soli carbossili non impediscono affatto la precipitazione: quelle con molti ossidrili la limitano o l'impediscono se usate a forte concentrazione: quelle contenenti contemporaneamente ossidrili e carbossili esplicano l'azione più attiva. Aggiungerò come esempio che pure essendo l'acido citrico una delle sostanze che a minor concentrazione impedisce la precipitazione di determinate quantità di ferro e di alluminio, l'ac. tricarballilico che pur differisce dal primo solo per la mancanza dell'ossidrile, non impedisce affatto, come risulta da mie esperienze, tale precipitazione. Anche se l'ossidrile non trovasi vicino al carbossile l'azione inibitrice resta limitata o viene a cessare; p. es. l'ac. paraossibenzoico non esplica un'azione sensibile nell'impedire la precipitazione dei detti idrati.

(1) Zeit. f. Anal., XIV, p. 1.

Gli studi più completi riguardano la impedita precipitazione dei sali di rame, specie per azione dell'ac. tartarico. Tralasciando i più vecchi lavori ricorderò le ricerche di Kahlenberg ([1]) sui complessi formati dal rame e piombo coll'ac. tartarico, di Masson e Steecle ([2]) e quelli recentissimi del Pickering ([3]) che avrò occasione di ricordare più volte, avendo tale A. per via di analogia tentato di estendere ai complessi di ferro le formole assegnate per quelli di rame.

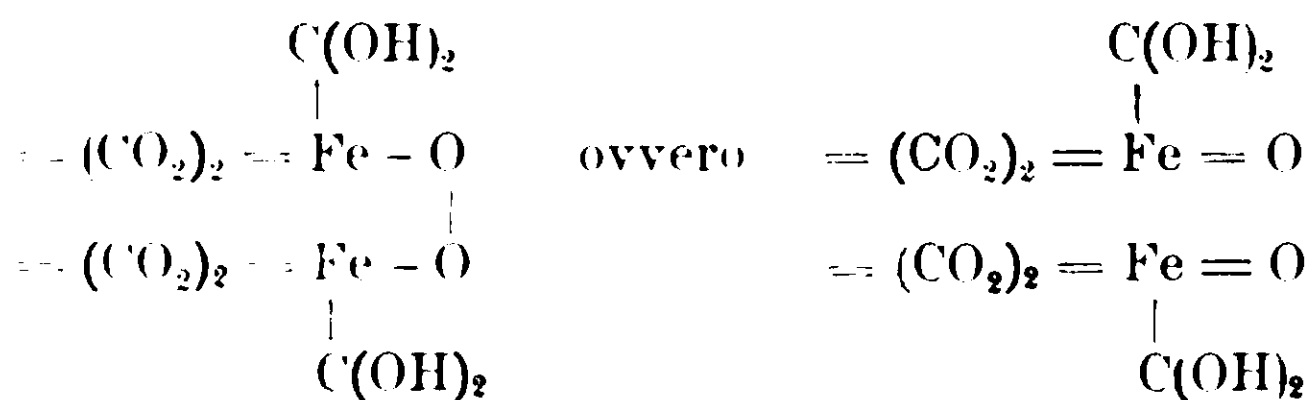
Non mancano tentativi di separazione di questi complessi: p. es. Hànus e Quadrat ([4]) avrebbero isolati taluni complessi formati dall'alluminio coll'ac. tartarico; il Pickering (l. c.) per aggiunta di alcool alle soluzioni alcaline dei complessi ha ottenuto delle emulsioni che, separate dal liquido, si ridiscioglievano poi completamente in acqua. Da tali soluzioni dopo un certo tempo precipitavano sali propriamente detti, neutri o basici, aventi la stessa composizione dei complessi costituenti l'emulsione o differenti tutt'al più per una molecola di acqua.

Relativamente alla costituzione di questi complessi possediamo ancora cognizioni imperfette. Secondo l'interpretazioni più comuni il metallo sostituirebbe l'idrogeno dell'ossidrile, ovvero in parte quello del carbossile e in parte quello dell'ossidrile, cosa possibile data la polivalenza dei metalli considerati. Il Pickering ammette che il metallo si trovi nella regione carbossilica ma non in sostituzione dell'idrogeno come se si trattasse di un sale ordinario, bensì direttamente unito all'atomo di carbonio. Detto A. prendendo le mosse da alcune sue ricerche sui carbonati complessi di rame dalle quasi crede di potere arguire la tetravalenza del rame e l'unione diretta del rame al carbonio ed estendendo la ricerca a diversi complessi di rame con ossiacidi giunge a formole di costituzione nelle quali figura in generale l'aggruppamento $- C(OH)_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{Cu} -$.

Passando poi alla studio dei composti del ferro con ossiacidi ha proposto alcune formole nelle quali il ferro (riferendoci p. es. al caso

([1]) Zeit. f. Phys. Chemie, 1897, XVII, p. 577.
([2]) Journal of the Chimical Society-Trans., 1899, vol. 75, p. 725
([3]) Id. vol. *95*, p. 1409 (1909); *97*, p. 1837 (1910); *99*, p. 169 (1911); *101* p. 174 (1912); *104*, p. 1354 e 1358 (1912).
([4]) Zeit. f. Anal. Ch., *63*, p. 306.

dell'acido tartarico, compare come tetravalente od esavalente, p. es.

$$\begin{array}{ccc} & C(OH)_2 & \\ & | & \\ -(CO_2)_2 - Fe - O & & \\ & | & \\ -(CO_2)_2 - Fe - O & & \\ & | & \\ & C(OH)_2 & \end{array} \quad \text{ovvero} \quad \begin{array}{c} C(OH)_2 \\ | \\ =(CO_2)_2 = Fe = O \\ \\ =(CO_2)_2 = Fe = O \\ | \\ C(OH)_2 \end{array}$$

Alcuni di questi complessi sono stati recentemente studiati col sussidio della teoria di Werner (1).

Le questioni analitiche connesse colla formazione di questi complessi sono numerose e importanti. Sono note le applicazioni analitiche dei complessi cuprotartrici. Per ciò che riguarda i sali di ferro e di alluminio la possibilità della formazione di questi complessi rende necessaria la distruzione delle sostanze organiche; d'altra parte le sostanze poliossidrilate e in particolare gli ossiacidi vengono utilizzate per impedire la precipitazione del ferro e dell'alluminio e potere così eseguire la determinazione di altri componenti, p. es. dell'ac. fosforico, in soluzione alcalina senza bisogno di allontanare quelli. Gli attuali metodi d'analisi dei concimi fosfatici, adottati universalmente come metodi ufficiali e quindi di enorme applicazione si basano appunto sulla proprietà dell'acido citrico di portare allo stato di ione complesso non solo il ferro e l'alluminio, ma anche il calcio, impedendo pure la precipitazione di questi in presenza degli anioni fosfatici.

Ora appunto studiando questo metodo contro il quale furono già sollevate delle obbiezioni fino dal 1848 dal Fresenius (almeno secondo le modalità allora seguite) e che in seguito a lunga pratica per ragioni d'ufficio avevo sospettato contenere in se cause d'errore tutt'ora sconosciute, ho trovato che il magnesio esercita sopra i complessi di ferro e alluminio colle sostanze organiche un'azione interessantissima, sia perchè ha stretta attinenza colle questioni dianzi accennate sulla costituzione dei complessi stessi, sia perchè può illuminarci sulle più probabili cause d'errore nei metodi d'analisi sopradetti. Mi propongo infatti di dimostrare che il magnesio produce una trasposizione molecolare nei sali complessi di ferro e alluminio trasformandoli in sali ordinari basici i quali o restano allo stato di soluzione colloidale e si depositano dopo un tempo più o meno lungo,

(1) Calcagni, R. Acc. dei Lincei, 1913, V. II, p. 169.

o se l'eccesso di magnesio è forte precipitano senz'altro trascinando seco notevoli quantità di magnesio. Donde risultati diversi secondo il tempo trascorso dalla precipitazione alla filtrazione, la temperatura e la concentrazione della soluzione magnesiaca, la quale si prepara in generale per pesata di una sostanza così igroscopica qual'è il cloruro di magnesio e ha quindi composizione variabile.

Azione dell'idrato di ferro, di alluminio e di bismuto sull'idrato di magnesio. — Nei metodi di analisi dei fosfati si provoca senz'altro la precipitazione del fosfato ammonio-magnesiaco aggiungendo la miscela magnesiaca alla soluzione in presenza di citrato ammonico senza preoccuparsi dell'alluminio e del ferro che trovasi talora in quantità rilevante nei perfosfati minerali e nelle scorie Thomas. È perciò che ho rilevato con sorpresa che mentre da una parte una soluzione di acido fosforico in presenza di ferro o alluminio non dà precipitato alcuno se la concentrazione di questi ultimi è notevole di fronte a quella dell'acido fosforico e se la quantità di magnesio aggiunta non è forte [1], dall'altra invece si nota che aggiungendo un notevole eccesso di miscela magnesiaca a una soluzione alcalina contenente solo ferro (o alluminio) e citrato ammonico, si ottiene dopo qualche tempo un precipitato lattiginoso il quale va lentamente coagulandosi e può essere facilmente filtrato alla pompa dopo 24 ore. Questo precipitato, bianco nel caso del ferro, contiene acido citrico, ferro (o alluminio) e magnesio. Non si tratta certo di citrato basico di magnesio e di idrato di ferro o di alluminio precipitato in seguito a eliminazione di parte dell'ac. citrico, poichè se il ferro o l'alluminio non sono presenti non si ha, nelle stesse condizioni di concentrazione e anche a concentrazione maggiore alcun precipitato: inoltre la quantità di acido citrico che resta in soluzione è sempre più che sufficiente a trattenere anche quantità maggiori di ferro o alluminio. Il precipitato ottenuto, lavato alla pompa e disseccato a 99° diviene rosso bruno lucente nel caso del ferro e assume un aspetto cristallino nel caso dell'alluminio; e presenta tanto nell'uno che nell'altro caso la curiosa particolarità di decrepitare per varie ore, proiettando violentemente dei pezzetti di sostanza, sì che messo in un vetro da orologio dopo qualche ora è per la massima parte proiettato fuori. Sembra che tale fenomeno sia connesso coll'assorbimento di umidità dell'aria.

(1) Staz. Sper. Agrarie, 1913, p. 322

Il fenomeno di questa precipitazione per aggiunta di magnesio si verifica non solo colle soluzioni alcaline di ferro e di alluminio in presenza di ac. citrico ma anche colle soluzioni ottenute con acido tartarico, lattico, glicerina, mannite, glucosio, saccarosio, lattosio, acido salicilico, chinico ecc. In assenza di ferro e di alluminio non si ha, nelle stesse condizioni di concentrazione precipitato alcuno, eccettuato nel caso dell'acido tartarico, nel quale si ha precipitazione di tartarati di magnesio. Onde le precipitazioni osservate nulla hanno a che fare con quest'ultima, già da tempo nota e portata come obiezione al metodo Otto per l'analisi dei fosfati.

La precipitazione si verifica anche colle soluzioni di bismuto in in citrato ammonico, anzi il comportamento di queste, come vedremo è atto a mettere in luce il meccanismo dell'azione del magnesio in queste reazioni. Le combinazioni complesse del bismuto con citrato ammonico sono poco conosciute, più note sono quelle con mannite. [1]

Già ebbi a notare [2] che il nitrato basico di bismuto si scioglie nel citrato ammonico, specialmente a caldo. Soluzioni più concentrate si possono ottenere più rapidamente aggiungendo a citrato ammonico una soluzione di bismuto in ac. nitrico e aggiungendo ammoniaca in quantità sufficiente. Queste soluzioni presentano, in ben più alto grado che quelle in presenza di mannite il carattere di soluzioni di sali complessi. Infatti la presenza di mannite (a meno che non si aggiunga un fortissimo eccesso di potassa si da ridisciogliere il precipitato formato) fa diminuire la concentrazione dell'ione bismuto solo quanto basta a impedire la precipitazione di sali basici per diluizione, ma tutte le altre reazioni del bismuto non vengono affatto impedite. Invece le soluzioni citriche non precipitano con ammoniaca a qualunque concentrazione, non precipitano con carbonati alcalini, con cianuro, cloruro e ioduro sodico, con bicromato potassico: precipitano solo con solfuro ammonico.

Prima di procedere a ricerche sulla composizione delle suddette precipitazioni provocate dal magnesio, ho cercato di stabilire la quantità massima di magnesio capace di combinarsi, in determinate condizioni di concentrazione col solo idrato di ferro, di alluminio o di bismuto in assenza di sostanze organiche.

(1) Vanino e Häuser, Zeit f. Anorg. Ch., 28, 210 (1901).
(2) Boll. Soc. chim., 1912, pag. 105.

Che il magnesio sia capace di formare combinazioni insolubili coll'idrato di ferro e di alluminio è noto da molto tempo e riportato fin nei trattati di Berzelius e Thenard; a tale fenomeno si accenna pure nei più vecchi trattati d'analitica a proposito della separazione del ferro e dell'alluminio del magnesio. Quantitativamente é noto che precipitando cloruro ferrico colle quantità volute di magnesia si ha un precipitato bruno, fortemente magnetico, corrispondente alla formola $MgO.Fe_2O_3.4H_2O$ (¹). Precipitando con potassa una mescolanza di sei molecole di cloruro di magnesio e due di cloruro di magnesio e due di cloruro ferrico si ha con precipitato della composizione $6MgO.Fe_2O_3.9H_2O$ (²): si conosce anche un minerale di composizione analoga. Ora è strano constatare, trattandosi di sostanze non comuni e frequentemente usate, che non si trovi nella letteratura altra indicazione in proposito. Dalle mie ricerche risulta che aggiungendo a una soluzione di cloruro di ferro o di alluminio un eccesso di cloruro ammonico più che bastevole a impedire la precipitazione del magnesio stesso con ammoniaca e poi aggiungendo questa, si ottiene a temperatura ordinaria (20°-25°) un precipitato che filtrato dopo 24 ore mostra di contenere una quantità veramente enorme di magnesio. Infatti una molecola di idrato ferrico può entrare in combinazione con oltre a sei molecole di magnesio e una d'idrato di alluminio fino con cinque. Si tratta di vere e proprie combinazioni, poichè la quantità presente di cloruro ammonico garantisce da una precitázione di idrato di magnesio e i risultati come vedremo sono identici anche con un maggiore eccesso di cloruro ammonico; inoltre i precipitati ottenuti col ferro sono perfettamente bianchi. Disseccati ed esposti all'aria presentano, come i composti ottenuti in presenza di sostanze organiche il fenomeno dianzi descritto.

Per le esperienze vennero preparate soluzioni di magnesio (insieme a cloruro ammonico), di alluminio, di ferro (cloruri), e di bismuto (nitrato con conveniente eccesso di ac. nitrico) delle quali si determinò ponderalmente il titolo. La prima conteneva gr. 8,99 di Mg (calcolato per l'elemento) per litro; la seconda gr. 24,50 di Fe; la terza gr. 9,54 di Al; la quarta gr. 88,51 di bismuto.

Si prelevava quindi un certo numero di centimetri cubici della

(¹) List. Berichte, *11*, 1512, (1878).
(²) Moissan, Chimie Minérale, IV, p. 432.

soluzione di ferro (o d'una delle altre); si portava in un matraecino tarato da 100 cc.; si aggiungeva 50 cc. della soluzione magnesiaca 20 cc. di ammoniaca concentrata e si portava a 100 cc. Dopo 24 ore si filtrava: su parte del liquido filtrato si determinava il magnesio rimasto in soluzione, deducendo cosi per differenza quello presente nel precipitato.

Nello specchio seguente sono indicati, nella prima colonna, i grammi di ferro (o di alluminio) impiegati; nella seconda i gr. di Mg entrati in combinazione; nella terza il numero degli atomi di magnesio combinati con un atomo di ferro (o di alluminio):

gr. Fe	gr. Mg.	Mg/Fe	gr. Al	gr. Mg.	Mg/Al
0,2450	0,4412	4,1	0,0954	0,3028	3,0
0,1837	0,3520	4,4	0.0715	0,2372	3,7
0,1225	0,2700	5,0	0.0477	0,1760	4,1
0,1102	0,2444	5,1	0,0429	0,1660	4 3
0,0980	0,2334	5,5	0,0381	0,1474	4,3
0,0857	0.2079	5,6	0,0334	0,1322	4,4
0,0735	0,1850	5,8	0,0286	0,1158	4,5
0,0612	0,1595	6,0	0,0248	0,1093	4,4
0,0490	0,1318	6,2	0,0190	0,0804	4,7
0,0245	0,0659	6.2	0,0095	0,0402	4,7

Ripetute alcuue delle esperienze con quantità maggiore di cloruro ammonico si sono ottenute cifre pressochè identiche.

Lasciando a sè per 48 ore e più prima di filtrare, non si ha aumento sensibile della quantità di magnesio combinata.

Precipitato l'idrato ferrico con ammoniaca prima di avere aggiunto il magnesio, l'addizione di questo avviene lentamente e non raggiunge mai i limiti sopra detti: dopo 24 ore in generale si combina una quantità di magnesio assai inferiore alla metà: tuttavia anche in questo caso dopo molto tempo il precipitato diviene bianco. Con alluminio invece le cose procedono quasi allo stesso modo tanto aggiungendo l'ammoniaca dopo che prima del magnesio.

Con bismuto, qualunque ordine si segua, la quantità di magnesio trattenuta è piccolissima (p. es. gr. 0,8811 di bismuto trattengono gr. 0,015 di magnesio).

É evidente che questi sali basici di ferro e di magnesio o di alluminio e magnesio contengono una quantità di magnesio incom-

patibile alla valenza di detti elementi, anche ammettendo la salificazione degli idrati di ferro e di alluminio col gruppo —MgOH. I sali basici. i quali, come giustamente ha notato il Pickering rappresentano la categoria di composti maggiormente trascurata dai chimici, si rappresentano in alcuni casi sostituendo solo parte degli ossidrili delle basi poliacide con residui acidi; in altri casi, non essendo eiò possibile si fanno rientrare nella categoria delle cosi dette combinazioni molecolari, cioè, come per i sali idrati, i sali doppi ecc. si rinuncia a qualsiasi formula di costituzione. Anzichè tentare di stabilire formule unicamente soddisfacenti al concetto di valenza, come ha fatto il Pickering, mi sembra possa riuscire utile, per lo studio di detti sali, di riavvicinare e collegare la loro formazione con altri fenomeni recentemente studiati: la formazione degli idrati in soluzione acquosa. Pickering nota che il fatto più caratteristico relativo ai sali basici è quello che essi sono generati solo da elementi polivalenti e di questo principio si giova per dare varie formole di costituzione di sali basici, fondate appunto sulla possibilità di poter stabilire delle concatenazioni con degli elementi polivalenti. Ebbene tale *affermazione* è *inesatta*, per quanto scarse siano le eccezioni: infatti risulta da mie ricerche (¹) innegabilmente la formazione di un fosfato basico di litio, contenente sette atomi di litio per due molecole di acido fosforico, il quale si ottiene trattando in soluzione una molecola di acido fosforico con tre di idrato di litio e riscaldando o aggiungendo alcool alla soluzione. Il carattere veramente comune a tutti i sali basici è la scarsa solubilità; il fatto che proprio il litio generi un sale basico con quell'anione col quale ha maggiore attitudine a dare prodotti insolubili, potrebbe anche far credere che non la monovalenza, ma la poca attitudine a dare prodotti insolubili (e perciò capaci di sottrarsi eventualmente all'idrolisi) sia la causa della non formazione di sali basici. Ora è noto che diversi A. A. e particolarmene H. Iones (²) hanno cercato di spiegare certe anomalie crioscopiche di soluzioni, in disaccordo coi dati desunti dalla conducibilità elettrica, coll'ipotesi della formazione di idrati in soluzione acquosa. Tale teoria. ad onta di alcune obiezioni (³) è stata difesa an-

(¹) Gazz. Chimica Ital., 1907, I 598.

(²) Hydrates in Aqueons Solution-Washington. Carnegie Institution of Washington - Zeit f. Phys Chem. *74* (1910) p. 325.

(³) Schwer, Journal de Chimie Physiquo, IX (1910) p. 62.

che recentemente da H. Iones [1] come necessario complemento della teoria della dissociazione elettrolitica. Ammettendo una tale ipotesi, può eventualmente l'acqua di idratazione in soluzione assumere funzione acida o basica? In generale noi della basicità degli acidi in soluzione (e lo stesso dicasi per le basi) sappiamo quel tanto che ci consente l'idrolisi, a meno che non si verifichi la formazione di un sale che per la sua insolubilità si sottragga all'azione decomponente dell'acqua, come p. es. si verifica per il fosfato tricalcico, nonostante che i fosfati tribasici solubili siano completamente idrolizzati, come trovò Shields, in fosfati bibasici e base libera. Questo considerato non appare improbabile che anche nell'eventuale acqua d'idratazione in soluzione possa l'idrogeno essere sostituibile da metalli nel caso che il sale formatosi sia così insolubile da sottrarsi, al pari del fosfato tricalcico all'idrolisi.

Così si potrebbe collegare la precipitazione del fosfato basico di litio al fatto che l'acido fosforico è appunto una sostanza che secondo le citate esperienze di H. Iones forma idrati in soluzione acquosa. Interpretazione analoga si potrebbe dare ai composti sopra detti fra idrato di ferro e alluminio e magnesio.

Azione dei sali di magnesio sui composti complessi dell'acido citrico con alluminio, ferro e magnesio.

Fu preparata una soluzione normale di citrato ammonico approssimativamente neutra per pesata di acido citrico cristallizzato, puro e aggiunta della quantità sufficiente di ammoniaca.

Si eseguivano le esperienze prendendo 10 cc. di soluzione di citrato di ammonio, poi aggiungendo la quantità voluta di ferro di alluminio o di bismuto, 50 cc. di miscela magnesiaca, 20 cc. di ammoniaca concentrata e si portava con acqua a 100 cc. Le soluzioni impiegate di ferro, alluminio, bismuto e la soluzione magnesiaca erano le stessa delle quali prima si è indicato il titolo.

Dopo pochi minuti si aveva opalescenza, poi intorbidamento e abbondante precipitazione. Pel ferro interessa notare che la soluzione citrica, di un debole colore verdognolo dopo l'aggiunta di ammoniaca (se il ferro è in difetto) diviene, per l'aggiunta di magnesio rosso bruna negli istanti che precedono la separazione, per quanto poi il precipitato sia bianco.

(1) Journal de Chimie Physique, IX (1910) p. 217.

Dopo 24 ore si filtra alla pompa, si mette da parte il liquido filtrato, poi si lava con acqua fino a scomparsa della reazione dei clorurī. In una porzione del liquido filtrato si determinava il magnesio in un'altra l'acido citrico, in una terza il ferro o l'alluminio. Pel dosaggio di questi ultimi si tirava a secco la soluzione, si distruggeva la sostanza organica calcinando con precauzione il residuo, riprendendo con ac. cloridrico e proseguendo poi coi noti metodi.

L'acido citrico venne determinato facendo evaporare a 60° e a pressione ridotta venticinque centim. cubici, del filtrato entro a un palloncino: in questo poi si introduceva goccia a goccia e raffreddando, acido solforico concentrato (25 a 30 cc.). Cessato lo sviluppo di acido cloridrico, si adattava al palloncino un tappo a due fori con un tubo che pescava sull'acido solforico ed un altro di efflusso, si faceva passare una corrente di anidride carbonica in modo da scacciare l'aria e poi riscaldando fra 80° e 100° si provocava la nota decomposizione dell'acido citrico in acido acetondicarbonico e ossido di carbonio, raccogliendo quest'ultimo in campanella graduata, su potassa. Del volume di ossido di carbonio ridotto a 0° e 760 mm. si calcolava la quantità di ac. citrico (gr. 1 di ac. citrico corrisp. a 108 cc. di CO). Tale metodo, proposto di recente [1], è sufficentemente esatto in assenza, come nel nostro caso, di altre sostanze organiche.

Vennero analizzati anche i precipitati lavati e asciugati a 99° per controllare i risultati ottenuti e verificare l'inalterabilità di detti precipitati al lavaggio. In questi casi, per la determinazione dell'acido citrico, bisognava portare la temperatura a oltre 150° ostacolando l'alluminio e ancora più il ferro la reazione di decomposizione con acido solforico. La determinazione del ferro o dell'alluminio e del magnesio si faceva, dopo distruzione della sostanza organica, mediante i noti metodi di separazione. I risultati ottenuti coll'analisi del precipitato concordano, a meno di piccole differenze, con quelli ottenuti indirettamente mediante l'analisi dei liquidi filtrati.

Nella tavola seguente espongo i risultati relativi alla composizione del precipitato, dedotti indirettamente dall'esame della soluzione. Siccome in tutte le esperienze furono impiegati 10 cc. di citrato ammonico normale (corrispondenti a gr. 2,10 di acido citrico)

[1] Spica, Gazz. chim. ital., 1911, II, p. 454.

e la precipitazione fu eseguita con 50 cc. della soluzione magnesiaca sopradetta (cioè con gr. 0,4495 di magnesio) ometto di riportare tali dati nella tavola.

Nella prima colonna si riporta in grammi la quantità di ferro e alluminio impiegato, che è la stessa di quella precipitata poichè nelle condizioni di concentrazione dell'esperienze riportate in detta tavola, non si aveva nel filtrato traccia alcuna di ferro o di alluminio, eccettuato per l'esperienza 5) nella quale furono notate insignificanti quantità di ferro rimaste in soluzione. Nella seconda colonna si riporta la quantità di acido citrico precipitata. Nella terza si indica, per facilitare il confronto, la quantità di magnesio che in assenza di citrato ammonico si sarebbe combinata alla quantità indicata di ferro o di alluminio; nella quarta in fine la quantità di magnesio effettivamente precipitata. Tale riavvicinamento è tanto più giustificabile in quanto che in presenza di certe sostanze organiche, come vedremo, l'aggiunta di magnesio non provoca la precipitazione di sostanza organica ma semplicemente di ferrito o di alluminato di magnesio e in questi casi si constata che la quantità di magnesio precipitata coincide, con notevole approssimazione, colla quantità che si sarebbe combinata con ferro o alluminio in assenza di sostanze organiche.

			I	II	III	IV
1)	Al	gr.	0,0477	0,2240	0,1760	0,1210
2)	»	»	0,0715	0,5500	0,2372	0,1690
3)	»	»	0,0951	0,5154	0,3038	0,2003
4)	Fe	»	0,1225	0,1920	0,2552	0,1652
5)	»	»	0,1837	0,2691	0,3520	0,2490

Coll'analisi diretta del precipitato si riscontrano quantità un pò più piccole di acido citrico (p. es. gr. 0,190; 0,435; 0,17, nell'esp. 1, 3, 4) e pressochè coincidenti pel magnesio,

Se per le esperienze 1, 2, 3 si calcola il numero di atomi di alluminio precipitati per ogni molecola di ac. citrico (cioè la basicità del precipitato) si trova rispetto 3,3; 3,2 e 2,9.

Nelle esperienze 4) e 5) si calcola analogamente pel ferro 4,7 e 4,9. Mentre in assenza di sostanza organica, colle quantità di alluminio indicate in 1), 2), 3) si aveva, per un atomo di alluminio, rispettivamente 4.1; 3,7 e 3 atomi di magnesio, invece in presenza

della quantità detta di acido citrico, tali numeri discendono rispettiv. a 2,8; 2.5; e 2,3. Pel ferro invece di 4,8 e 4,4 si ha rispettiv. 4,1 e 3,1.

Impiegando quantità minori e decrescenti di magnesio si arriva a un punto in cui la precipitazione è incompleta o nulla, ma come dimostreremo pel caso del ferro, si hanno sempre nonpertanto anche all'ultimo caso profonde modificazioni nello stato di combinazione del metallo in soluzione. Se si diminuisce la quantità di magnesio pure mantenendola in quantità sufficente a produrre la precipitaz. quantitativa del ferro e dell'alluminio si verifica che cresce la quantità di ac. citrico precipitata.

L'aumento infine della quantità citrato ammonico, restando ferme le concentrazioni degli altri componenti, limita o impedisce la precipitazione per aggiunta di magnesio. P. es. impiegando 50 cc. di citrato ammonico non si ha più, nelle condizioni dell'esperienze della tav. precedente precipitazione alcuna.

Molto significanti, per le conclusioni che dovremo trarne in seguito, è specialmente il comportamento del ferro poichè le modificazioni che il magnesio apporta alla stato di combinazione di questo è reso evidente dai cambiamenti di colore della soluzione, anche se ci poniamo in condizioni tali che l'aggiunta di magnesio non provochi alcun precipitato. Se a 10 cc. della soluzione citrica aggiungiamo soluzione ferrica corrisp. a gr. 0,1225 di ferro e rendiamo la soluzione alcalina mediante ammoniaca si ha una soluzione leggermente colorata in verdognolo; invece se colla stessa quantità di ferro abbassiamo gradatamente la quantità di ac. citrico fino a 1 cc. si ottengono soluzioni colorate in rosso bruno che presentano in modo assai evidente il fenomeno Tyndall. Col diminuire della quantità di acido citrico si osserva, esaminando dette soluzioni coll'ultramicroscopio che i pochi granuli luminosi su fondo oscuro che non mancano neanche con accesso di ac. citrico, aumentano e compaiono su fondo uniformemente luminoso, dovuto evidentemente a granuli microscopici. Con 1 o 2 cc. di citrato ammonico e la detta quantità di ferro, si separa, dopo vari giorni un precipitato rosso bruno formato da citrati basici di ferro e in soluzione non resta menomamente ferro. Il ferro è in fortissimo eccesso sull'ac. citrico (da 8 a 10 at. di ferro per 1 mol. di ac. citrico).

Il ferro in presenza di citrato ammonico in difetto genera dun-

que quasi interamente composti colloidali basici e la polimerizzazione del ferro stesso in questi composti è così profonda ch'essi anche in un tempo lunghissimo restando in contatto con fortessimo eccesso di magnesio, ne assorbono una quantità molto più piccola che negli altri casi; restando colorati stabilmente in rosso bruno, mentre anche collo stesso idrato ferrico precipitato in precedenza l'addizione di magnesio è sufficente a dare dopo un certo tempo precipitati bianchissimi.

Ma sopra tutto significante è il fatto che l'aggiunta di magnesio a una soluz. con ac. citrico in eccesso provoca la formazione di quei composti rosso bruni che si ottengono per solito quando l'ac. citrico è in difetto. Infatti la soluzione magnesiaca trasforma quelle soluzioni verdognole, non precipitabili, in cui il ferro è quasi tutto allo stato di ione complesso in soluzioni rosse brune, cioè del colore dei sali basici normali, che contengono evidentemente citrati basici allo stato colloidale. S'è già detto che aggiungendo magnesio in quantità sufficiente a produrre la precipitazione, questa è preceduta da un cambiamento di colore della soluzione che diviene rosso bruna: tale colorazione scompare poi dopo la precipitazione e il precipitato è bianco perchè una parte del magnesio si combina evidentemente cogli ossidrili liberi del sale basico. Possiamo però, con opportune concentrazioni arrestarci alla prima fase della trasformazione: per es. aggiungendo a 25 cc. di tartrato ammonico gr. 0,1225 di ferro, 20 cc. di ammoniaca si ha una soluzione verde chiara che per l'aggiunta di 25 cc. di miscela magnesiaca diviene rosso bruna senza che intervenga precipitazione alcuna; mentre senza l'aggiunta di questa la soluzione rimane, almeno per un tempo lunghissimo dello stesso colore verde chiaro. Onde è proprio il magnesio che anche indipendentemente dagli spostamenti di equilibrio creati da una precipitazione provoca una trasposizione molecolare per la quale il complesso si trasforma in un ordinario sale basico colloidale. L'eccesso di magnesio provoca una precipitazione sia che aumenti la quantità di quello in modo da provocare la precipitazione sia perchè si combina agli ossidrili basici liberi del ferro nel sale basico; non trattasi di semplice azione coagulante poichè troppo rilevante è la quantità di magnesio che poi si trova nel precipitato.

Finalmente, a completare quanto s'è detto relativamente all'acido citrico riferiamo sul comportamento singolare del bismuto.

Aggiungendo a 10 cc. di citrato ammonico, 10 cc. della soluzione sopradetta di nitrato di bismuto si ottiene un precipitato voluminoso che si scioglie rapidamente aggiungendo 20 cc. di ammoniaca concentrata. La soluzione limpidissima, non opalescente, non ha affatto aspetto, anche esaminata all'ultramicroscopio di soluzione colloidale. Essa non dà, come s'è detto, nessuna delle reazioni del bismuto eccettuata quella con solfuro ammonico. *L'aggiunta della miscela magnesiaca* (50 cc.) provoca una *precipitazione quasi immediata;* il *precipitato* non *contiene* nè *magnesio*, nè *cloro*, ma solo *citrati basici di bismuto.* Ciò risulta dall'esame della soluzione filtrata.

In questa vi sono quantità trascurabili di bismuto e, a meno di differenze insignificanti tutto il magnesio. Invece l'acido citrico è diminuito, si che risulta che la quantità precipitata è di gr. 0,240. Si che il precipitato contiene all'incirca per una molecola di ac. citrico, 3 atomi di bismuto. L'esame del precipitato dimostra che non v'è cloro: d'altra parte la soluzione citrica di bismuto non precipita come s'è detto con eccesso di cloruri alcalini.

Dunque qui il magnesio provoca una trasposizione molecolare (che forse dopo un tempo assai lungo avverrebbe anche spontaneamente poichè dopo varie settimane la soluzione diviene opalescente) per la quale il sale complesso si trasforma in sale basico insolubile. Ciò mostra anche indirettamente che il magnesio cne precipita nel caso del ferro o dell'alluminio, precipita in virtù di un'azione secondaria sugli ossidrili liberi dei sali basici. Infatti è verosimile ammettere che la capacità dell'idrato di ferro o di alluminio di combinarsi con quantità fortissime di magnesio non resti estinta ma solo diminuita se qualche valenza di detti elementi è impugnata coll'ac. citrico: gli ossidrili ancora liberi, e, secondo i concetti svolti, l'acqua d'idratazione, potranno avere ancora l'idrogeno sostituito dal magnesio.

Invece col bismuto, il cui idrato come s'è visto non si combina che con piccole quantità di magnesio avviene solo la prima fase della trasformazione; precipita bensì il sale basico ma questo non addiziona magnesio.

Il meccanismo dell'azione del magnesio neil'assestare diversamente il ferro (o l'alluminio) nella molecola organica è collegato forse coil'affinità non solo di $Fe(OH)_3$ ma anche dei gruppi FeOH o $Fe(OH)_2$ pel magnesio. Anche nel caso del bismuto non può escludersi un'azione

analoga, poichè la maggiore insolubilità di $Bi(OH)_3$ o dei sali basici di bismuto in confronto di quella degli eventuali derivati magnesiaci può essere la causa che il magnesio non si unisce ad essi che in quantità piccola, pure potendosi verificare che in composti complessi capaci di mantenere allo stato solubile i gruppi BiOH o $Bi(OH)_2$ tale azione si possa manifestare in via transitoria.

Comportamento di altri ossiacidi e alcoli polivalenti. — Nelle soluzioni alcaline di ferro e alluminio ottenute con altre sostanze ossidrilate organiche od ossiacidi il magnesio provoca sempre, se in sufficiente eccesso una precipitazione completa del ferro e dell'alluminio.

In alcuni casi precipita sostanza organica e allora si verifica immancabilmente la precipitazione di una quantità di magnesio inferiore a quella che si sarebbe combinata con ferro o alluminio solo. In altri casi non v'è precipitazione di sostanza organica e allora la quantità di magnesio combinata col ferro o coll'alluminio nel precipitato è identica a quella indicata nella 1ª tavola, cioè in assenza di sostanze organiche.

Ciò avverrà o perchè certe sostanze organiche sono incapaci di dare derivati salini basici o più probabilmente perchè la insolubilità del ferrito o alluminato di magnesio è maggiore di quella del sale basico, sì che avviene una scissione con formazione esclusiva o quasi del primo.

Ciò s'accorda col fatto che è specialmente coll'alluminio che si hanno precipitati senza sostanza organica e l'alluminato di magnesio probabilmente è più insolubile di quello di ferro si che si forma immediatamente anche dall'idrato di alluminio precipitato in precedenza, al contrario di ciò che avviene con idrato ferrico.

La determinazione della quantità di sostanza organica nel precipitato venne fatta colla combustione in tubo aperto, e limitata alla determinazione del carbonio; in tali condizioni nè magnesio, nè ferro possono trattenere anidride carbonica, come è facile verificare a combustione finita esaminando il residuo della navicella.

Con *acido tartarico* non vennero eseguite determinazioni poichè, come s'è detto, anche in assenza di ferro ed alluminio precipita tartarato basico di magnesio: anche in questo caso però ferro e alluminio precipitano quantitativamente e anche il ferro dà precipitato bianco. Un eccesso di tartarato ammonico (come avviene pel citrato) impedisce

la precipitazione; infatti con 25 cc. di tartarato ammonico normale e gr. 0,1225 di ferro e 50 di miscela magnesiaca si ha dopo un certo tempo un precipitato costituito unicamente di tartarato basico di magnesio, mentre il ferro resta in soluzione. Con 10 cc. di soluzione di tartarato invece la precipitazione per quanto non quantitativa avviene immediatamente: si ha un precipitato bianco voluminoso; nel mentre nella prova in bianco, in assenza di ferro, precipita solo dopo un certo tempo tartarato di magnesio.

Infine con difetto di ac. tartarico (2 cc.) e gr. 0,1225 di ferro si ottiene un precipitato color mattone e che resta tale anche in contatto con tempo lunghissimo con grande eccesso di magnesio. Mentre con molto tartarato la soluz. è verde chiara (come con l'ac. citrico) invece in quest'ultimo caso è rosso bruna: abbondano evidentemente, secondo che s'è detto per l'ac. citrico, i tartrati basici colloidali, si profondamente e stabilmente polimerizzati che il magnesio non riesce a disgregarli (come invece avviene per l'idrato ferrico) e vi si unisce in quantità insufficiente a dare prodotti bianchi.

Con *glucosio* è necessario, tanto pel ferro che per l'alluminio una forte concentrazione per impedire la precipitazione per aggiunta di ammoniaca. Impiegando per gr. 0,1225 di ferro e 0,0447 di alluminio, 25 cc. di glucosio normale l'ammoniaca non dà precipitazione; aggiungendo 50 cc. di miscela magnesiaca precipitano quantitativamente tanto il ferro che l'alluminio.

Nel precipitato contenente l'alluminio l'analisi elementare mostra che non vi sono quantità apprezzabili di glucosio; la quantità di magnesio corrisponde con notevole approssimazione a quella capace di precipitare con gr. 0,0447 di alluminio in assenza di sostanze organiche. Si hanno infatti nel precipitato gr. 0,1740 di magnesio, invece di gr. 0,1760 quali figurano nella prima tabella.

Invece nel precipitato contenente ferro, l'analisi elementare dà:

Anidride carbonica	gr.	0,0736
Glucosio corrispondente	»	0 0518

Come era da presumersi essendo in parte il ferro impegnato col glucosio la quantità di magnesio che trovasi nel precipitato è minore di quella indicata nella tav. 1; si riscontrano infatti gr. 0,2385 di magnesio invece di 0,2700. La quantità di ferro e glucosio corrispon dono a circa 8 atomi di ferro per una molecola di glucosio.

I risultati sono un po' variabili per cause inapprezzabili; ma ad ogni modo si ha sempre una diminuzione della quantità di magnesio precipitata tanto più rilevante quanto più grande è la quantità di glucosio precipitata.

Con *mannite* si verifica che la quantità necessaria e tenere disciolto l'alluminio è rilevante; molto meno ne occorre pel ferro. Dieci centimetri cubici di soluzione normale di mannite sono sufficienti a tener disciolti anche gr. 0,245 di ferro; mentre ne occorrono almeno 20 cc. per tener disciolti i soliti gr. 0,0447 di alluminio.

La solita quantità di magnesio precipita quantitativamente ferro e alluminio; con quest'ultimo precipita solo alluminato di magnesio della stessa composizione di quello ottenuto in assenza di sostanze organiche. Invece col ferro (gr. 0,1225) la quantità di magnesio è inferiore (gr. 0,2146 invece di 0,2700) e v'è sostanza organica. Infatti si ottengono colla combustione:

Anidride carbonica	gr.	0,0623
Mannite corrispondente	»	0,0430

Con *acido lattico* si riscontra un'azione inibitrice scarsissima per la precipitazione del ferro.

Invece bastano 10 cc. di acido lattico normale per impedire la precipitazione dei soliti gr. 0,0417 di alluminio; la miscela magnesiaca produce la precipitazione quantitativa di alluminato di magnesio coi rapporti soliti e nel precipitato non si riscontra sostanza organica.

Con *acido salicilico* (10 cc. soluzione normale) s'impedisce la precipitazione delle solite quantità di alluminio e ferro e anche di quantità maggiore. Con alluminio precipita solo alluminato della solita composizione quando si aggiunga magnesio e non precipita sostanza organica. Col ferro si ha precipitato di composizione variabile a seconda della temperatura ambiente, dalle modalità della precipitazione e per altre cause che sfuggono; v'è sempre però notevole quantità di acido salicilico nel precipitato e corrispondentemente meno magnesio.

Riporto le due determinazioni più disparate, dalle quali non pertanto risulta la dipendenza fra la quantità di sostanza organica e la quantità di magnesio precipitata:

I	Magnesio gr. 0,2070 (invece di 0 2700)		
	Anidride carbonica	gr.	0,2226
	Acido salicilico corrispondente	»	0,0990
II	Magnesio	gr.	0,2315
	Anidride carbonica	»	0,1789
	Acido salicilico corrispondente	»	0.0801

Tutte le sostanze organiche fin qui enumerate non impediscono sensibilmente, eccettuato l'acido citrico, la precipitazione del bismuto qualora si renda alcalina la soluzione con ammoniaca. La mannite e in minor grado gli zuccheri producono una diminuzione di concentrazione dell'ione bismuto sufficente a impedire la precipitazione per diluizione, ma insufficente per forti concentrazioni dell'ione ossidrile.

Con *acido chinico* la di cui azione inibitrice nella precipitazione di $Fe(OH_3)$ o $Al(OH_3)$ è da lungo tempo nota, si nota che il complesso formato col ferro è oltremodo resistente all'azione del magnesio. Con 10 cc. di chinato ammonico normale, gr. 0,1225 di ferro e ammoniaca si ottiene una soluzione nella quale 50 cc. di miscela magnesiaca non provocano, a differenza dei casi precedenti, una precipitazione quantitativa del ferro. Infatti, anche filtrando dopo 48 ore si constata che la maggior parte del ferro (gr. 0,1054) è restata in soluzione; solo gr. 0,0161 di ferro sono precipitati insieme a gr. 0,0412 e a tracce di sostanza organica. Nemmeno l'alluminio precipita quantitativamente infatti nel precipitato si riscontrano gr. 0,0360 (invece di 0,0447), gr. 0,1142 di magnesio e piccole quantità di sostanza organica (gr. 0,015 di CO_2 corrispondente a gr. 0,0093 di acido chinico).

Aggiungendo a 25 cc. di chinato ammonico normale 5 cc. della solita soluzione di nitrato di bismuto e poi ammoniaca non si ha immediatamente precipitato, mentre nelle stesse condizioni di concentrazione e in assenza di chinato l'ammoniaca provoca immediatamente un abbondante precipitato di idrato di bismuto. Dopo un certo tempo però si ha precipitazione, ciò che fa credere che non precipiti idrato di bismuto come succede aggiungendo ammoniaca in eccesso a un sale ordinario di bismuto, ma si formi dapprima, come con l'acido citrico un sale complesso, il quale poi si trasformi spontaneamente in un sale basico insolubile senza bisogno che intervenga magnesio. Ciò che è convalidato dal fatto che il magnesio produce sempre un'accelerazione nell'andamento della precipitazione e dal fatto che il pre-

cipitato contiene quantità notevole di sostanza organica e non solo idrato di bismuto.

Infatti l'analisi elementare del precipitato dà:

Anidride carbonica	gr. 0,2005
Acido chinico corrispondente	» 0,1250

Siccome il bismuto precipitato corrisponde a gr. 0,412 la basicità del precipitato è assai alta (3,3 at. di Bi per una molecola di acido chinico).

***

Come *dati di fatto* si può arguire dalle sopradette ricerche.

I. Che i sali di magnesio in soluzione alcalina si combinano coll'idrato di ferro e di alluminio nell'atto in cui questi precipitano formando ferriti e alluminati basici ricchissimi in magnesio (fino a 6 o 5 atomi di Mg per 1 at. di Fe o Al).

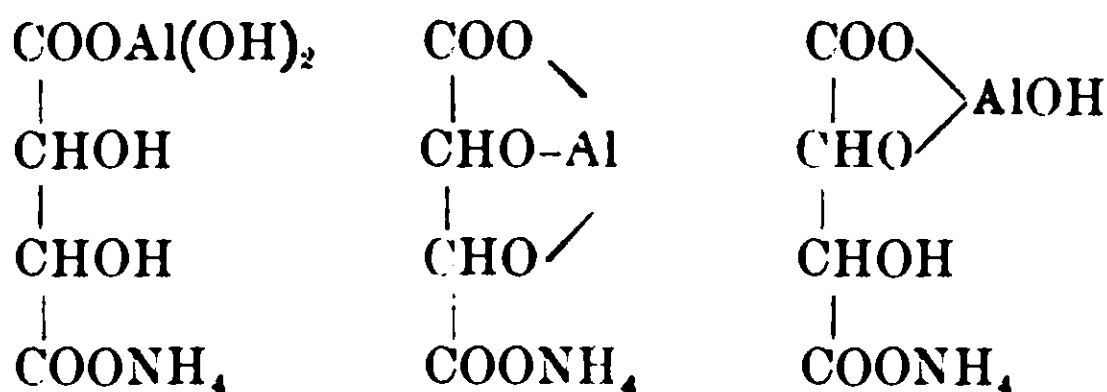
II. Che i sali di magnesio in conveniente eccesso provocano anche nelle soluzioni di ferro, alluminio e bismuto allo stato di ioni complessi con ossiacidi e alcoli polivalenti la precipitazione quantitativa di detti elementi; in qualche caso precipitano gli stessi ferriti e alluminati che si formano in assenza di sostanza organica; in altri casi precipita anche parte della sostanza organica probabilmente per una trasformazione molecolare per la quale il sale complesso si trasforma in sale basico ordinario. Ciò verificasi nettamente col bismuto; con ferro e alluminio avviene, come reazione secondaria, l'addizione del magnesio: però nel caso del ferro si possono seguire le fasi della reazione aggiungendo gradatamente il magnesio.

L'eccesso di sostanza organica impedisce o limita la precipitazione a meno che non s'aggiungano quantità di magnesio molto più forti. Il difetto di sostanza organica, se non é tale da produrre la precipitazione immediata di idrato ferrico per aggiunta di ammoniaca provoca una polimerizzazione così stabile nei composti ferrici colloidali generati che essi fissano poco magnesio e a differenza dello stesso idrato ferrico restano di color rosso mattone anche in presenza di un fortissimo eccesso di magnesio.

Relativamente alla *costituzione dei complessi* se queste ricerche non conducono ad alcuna formola determinata, suggeriscono però varie indicazioni di un certo interesse.

Quando ancora non s'era isolato o non s'era creduto di isolare tali complessi, l'ipotesi più comunemente ammessa era che l'atomo del metallo non più ionizzabile sostituisse l'idrogeno dell'ossidrile. Da vari A. A. tale ipotesi venne posta, per es. a proposito dei complessi cuprotartrici e dei composti formati dalle sostanze zucchèrine con ferro e alluminio.

Altri A. A. sostennero in seguito essere la posizione di detti metalli contemporaneamente nel carbossile e nell'ossidrile: cosa possibile trattandosi di elementi polivalenti. E' innegabile infatti che gli ossiacidi hanno in generale più spiccatamente degli alcoli polivalenti la proprietà di formare complessi. Però l'azione del carbossile può essere indiretta e non è assolutamente necessaria anzi, in riguardo p. es, alla precipitazione del ferro, la mannite ha un'azione inibitrice superiore p. es. a quella dell'ac. lattico.

Quando s'è creduto d'avere isolati tali complessi naturalmente se ne è studiato la composizione e così p. es. Hànus e Quadrat (l. c.) ad alcuni prodotti da essi isolati aggiungendo alcool a soluzione di alluminio in tartarato ammonico attribuirono le formole.

assai simili alle formole proposte dal Kahlenberg per i complessi cuprotartrici e dal Treadweal per complessi pure di alluminio con ac. tartarico. In talune formole proposte da questi A. A. compare pure il metallo nel solo carbossile e questo (o il gruppo Fe OH, Al OH ecc.) lega insieme due molecole.

Il Pickering pure per l'aggiunta di alcool separò un gran numero di complessi di rame, ferro e alluminio con ossiacidi, studiandoli sistematicamente in base all'ipotesi dell'unione diretta del metallo al carbonio. Due per es. delle formule proposte da detto A. sono riportate al principio di questa nota. Infine recentemente Calcagni [1] servendosi di metodi analoghi di separazione (aggiunta di alcool e di etere) ha separato numerosi composti che ha riferito a un esabase. Ora pure riconoscendo l'interesse dei prodotti in tal modo

[1] Rend. R. Acc. dei Lincei 1913.

separati e l'utilità di uno studio sistematico di questi, credo però sia necessario che noi ci proponiamo la questione seguente: i prodotti separati hanno in realtà la stessa composizione di quelli esistenti in soluzione, ovvero l'aggiunta di alcool o di altri solventi provoca una perturbazione nell'equilibrio del sistema, in modo da produrre abbondante precipitazione di sostanze che non esistono che in quantità esigua nella soluzione? Non v'è certo bisogno di portare esempi per mostrare come tale dubbio sia fondato: basterà che ricordi che soluzioni di fosfati acidi di litio danno per aggiunta di alcool un abbondante precipitato da fosfati neutri o basici di litio. Nel nostro caso molti fatti e in particolare quelli trattati in questa nota lasciano credere che nelle soluzioni di ferro o di alluminio in presenza di ossiacidi coesistano diversi componenti, probabilmente miscele di sali complessi propriamente detti e di sali basici allo stato colloidale.

Se l'eccesso degli ossiacidi è notevole predominano di gran lunga i primi: le soluzioni hanno una debole colorazione verde a differenza degli ordinari sali ferrici: tuttavia vi sono forse piccole quantità dei secondi, notandosi anche in queste condizioni dei punti luminosi all'ultramicroscopio. Se infatti, come s'è detto, mantenendo inalterata la quantità di ferro diminuiamo gradatamente le quantità dell'ossiacido la soluzione diviene più intensamente colorata fino a divenir rosso bruna; i granuli si fanno più fitti e appaiono su fondo uniformemente luminoso dovuto evidentemente alla presenza di granuli amicroscopici, fin che si ottengono soluzioni che dopo vari giorni lasciano depositare un precipitato voluminoso rosso bruno, costituito da piccola quantità di ossiacido con forte eccesso di base, senza che in soluzione resti una quantità apprezzabile di ferro.

Ma più che da queste osservazioni noi possiamo trarre conseguenze non dubbie dal comportamento di queste soluzioni per aggiunta di magnesio. Le nostre esperienze hanno mostrato che il magnesio provoca una trasposizione molecolare per la quale aumentano i sali basici colloidali a spese dei sali complessi.

S'è visto infatti che aggiungendo magnesio in eccesso a una soluzione di ferro in citrato ammonico in convenienti proporzioni, la soluzione dapprima debolmente colorata acquista, prima ancora di precipitare quella stessa colorazione rosso bruna che si ha quando il citrato difetta ed essa resta in modo permanente se il magnesio è aggiunto in quantità insufficente. Con eccesso di questo si ha preci-

pitazione, ma allora avviene probabilmente un'azione secondaria per la quale questo si unisce agli ossidrili ancora liberi del ferro e dell'alluminio del sale basico, in quantità naturalmente minore che coll'idrato di ferro solo, ma sufficente a dare prodotti bianchi o debolmente colorati. Ciò è provato, per evidenti ragioni di analogia dal fatto che la soluzione citrica di bismuto (il cui idrato e quindi anche i sali basici sono incapaci d'addizionare notevoli quantità di magnesio) danno con cloruro di magnesio un precipitato non contenente nè magnesio, nè cloro, ma semplicemente citrato basico di bismuto.

Infine i prodotti colloidali che si ottengono con difetto di ossiacidi per quanto per la scarsissima quantità di sostanza organica corrispondano quasi alla composizione dell'idrato di ferro solo, differiscono però da questo, come s'è detto, per una più profonda e stabile polimerizzazione per la quale sono capaci di assorbire solo piccole quantità di magnesio e restano rosso bruni anche se posti per intere settimane in contatto con forte eccesso di magnesio.

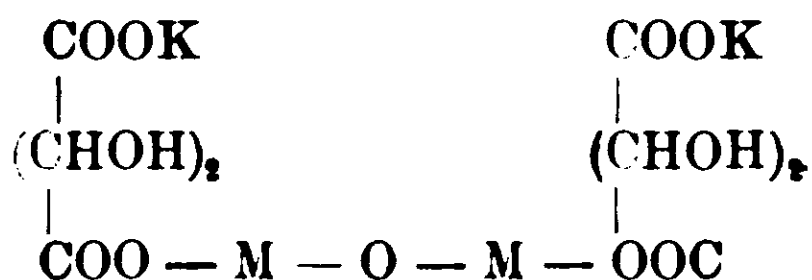
Ora quella trasposizione molecolare prodotta o accelerata dai sali di magnesio (poichè in qualche caso può avvenire anche spontaneamente come nelle soluzioni di bismuto in chinato ammonico e forse anche negli altri casi in un tempo lunghissimo) non si può escludere che non possano essere provocate dall'aggiunta di alcool, la quale produrrà certo un perturbamento nell'equilibrio di un sistema assai complesso per il numero di componenti; abbiamo già citato un es. di precipitazione per aggiunta di alcool di un sale basico da una soluzione contenente un sale neutro o anche un sale acido. Certo che è impossibile raffrontare i prodotti ottenuti per precipitazione con alcool a quelli ottenuti con magnesio a causa delle azioni secondarie sopradette del magnesio. In certi casi infatti, predominando evidentemente l'insolubilità degli alluminati o forriti di magnesio sull'insolubilita del sale basico si separano quasi integralmente i primi e non si ha nel precipitato sostanza organica; in altri si hanno miscugli di sale basico organico e di ferriti e alluminati senza che sia possibile, come facilmente si comprende, determinare il loro rapporto e quindi la loro composizione. È da escludersi che il magnesio precipitato (eccettuato il caso dell'acido tartarico) sia unito altrimenti che al ferro e all'alluminio, poichè la quantità di magnesio diminuisce sempre coll'elevarsi della sostanza organica precipitata e per l'analogia fra i prodotti precipitati e gli alluminati e ferriti di magnesio i quali

tutti presentano, disseccati, i fenomeni ricordati quando si espongono all'aria.

Ad ogni modo a parte l'azione secondaria di addizione del magnesio, la precipitazione è causata dalla trasposizione molecolare e i prodotti precipitati non hanno costituzione identica a quelli esistenti in soluzione. E' probabile inoltre che oltre all'assoluta distinzione che bisogna porre fra i composti esistenti in soluzione e quelli che si separano sia con alcool che con magnesio, si debbano escludere varie formole proposte non tanto per rappresentare la composizione di prodotti separati quanto per spiegare il modo col quale il ferro e l'alluminio sono legati quando essi sono incapaci di precipitare in soluzione alcalina. Taluni Autori mettono senz'altro il ferro e l'alluminio nel solo carbossile, riunendo insieme due molecole di ossiacidi col gruppo (FeOH)″ o (Al OH)″. Così p. es. il Treadwel propone pel composto ottenuto sciogliendo l'idrato di alluminio nei tartrati alcalini la formola

$$[COOK\,.\,(CHOH)_2\,.\,COO]_2AlOH$$

e il Kahlenberg (l. c. p. 590) pel tartrato di Pb e di Cu in presenza di potassa la formola

$$\begin{array}{ccccc} COOK & & & & COOK \\ | & & & & | \\ (CHOH)_2 & & & & (CHOH)_2 \\ | & & & & | \\ COO - & M & - O - & M & - OOC \end{array}$$

Ora il Kahlenberg ha alluso evidentemente al prodotto esistente in soluzione poichè non ha applicato metodo di separazione, ma solo metodi chimico-fisici. Ora per quanto potesse sembrare accettabile l'ipotesi che in questo caso gli ioni Al, o Fe (o AlOH e FeOH) non apparissero per la poca dissociabilità di un composto formato da una base debolissima e da un acido debole sta in contraddizione con questo il fatto che gli acidi corrispondenti non ossidrilati (per quanto più deboli degli ossiacidi derivati da essi) non godono in nessun caso di tale proprietà e più ancora il fatto che la trasposizione molecolare provocata dal magnesio ci permette di poter mettere a confronto il sale complesso col sale basico: sì che è logico ammettere che in quest'ultimo si abbiano i metalli regolarmente al carbossile e nel primo ben diverso sia il modo col quale il metallo è collegato alla molecola organica.

In molte delle formole assegnate si ammette altresì, in base

alla polivalenza dei metallo che Fe''' o (FeOH)'' ecc. possano sostituire contemporaneamente l'idrogeno carbossilico ed ossidrilico sì da dare aggruppamenti sul tipo indicato dalle due ultime formule riportate di Hanus e Quadrat. Ora tali formole non sono scevre dall'inconveniente presentato dalle prime, cioè di avere parte del metallo nella posizione normale, cioè nel carbossile, come i veri sali. Che se poi gli AA. hanno inteso ammettere che in virtù di quella speciale posizione del metallo colle valenze ripartite fra carbossile e ossidrile avvenisse la sparizione dell'ione Fe o Al si può obbiettare come dato di fatto la proprietà del citrato ammonico di portare allo stato di ione complesso il litio impedendo o limitando la precipitazione di fosfato. Inoltre a mio parere v'è una ragione d'indole generale che sconsiglia dallo stabilire, in base a quanto potrebbero suggerire le formole, una differenza sostanziale fra il comportamento di elementi polivalenti e monovalenti. Eccettuato pochi elementi (quali p. es. il carbonio a l'azoto) pei quali si stabiliscono concatenamenti interatomici il cui valore rappresentativo trova un riscontro nel dato di fatto della eccezionale differenza fra l'energia dell'atomo libero e quello combinato nella molecola, il tentativo di stabilire una differenza sostanziale fra i tipi di combinazione generati da elementi polivalenti ed elementi monovalenti, non trova riscontro alcuno nei fatti. Abbiamo visto che gli stessi sali basici non sono attribuibili probabilmente alla polivalenza dell'elemento, ma alla maggior tendenza che hanno certi elementi a dare prodotti insolubili e sottraentisi perciò all'idrolisi. Ogni qual volta la formola di un sale di elemento polivalente ci potrebbe suggerire un comportamento diverso da quello del sale corrispondente di un elemento monovalente noi troviamo invece una perfetta identità ; si che p. es. relativamente all'azione graduale degli acidi sui sali di acidi polibasici dobbiamo, se la base è bivalente, raddoppiare la formola per poter indicare l'andamento del processo. Ricordiamo inoltre le notevoli regolarità che si riscontrano in molte costanti fisiche se relative a quantità non equimolecolari ma equivalenti. Tornando al nostro caso, per tali ragioni, non credo probabile che perchè un elemento polivalente può, nelle formole di struttura essere collegato a due parti della molecola debba assumere per questo funzione e proprietà speciali. Onde la scomparsa dell'ione Fe o Al, non potendo per le ragioni viste attribuirsi al carbossile, dovrà attri-

buirsi o all'ossidrile solo o all'esistenza di un concatenamento diretto al carbonio secondo l'ipotesi di Pickering.

Il fatto che anche gli alcoli polivalenti impediscono la precipitazione potrebbe far ritenere sufficiente la prima ipotesi: in tale caso si dovrebbe ritenere che uno o più ossidrili per influenza di gruppi negativi quali i carbossili e gli altri ossidrili stessi assuma funzione debolmente acida sì da poter dare sali; nel qual caso la mancata precipitazione di idrato di ferro e di alluminio con ammoniaca dovrebbe attribuirsi alla poca dissociazione di questi sali (formati da un anione acido debolmente dissociato e da basi debolissime). Ma la considerazione che tale circostanza, più che a una scarsa dissociazione, dovrebbe portare a un'idrolisi pressochè completa, anche pel fatto che uno dei componenti è insolubile e il fatto che anche cogli alcoli polivalenti l'azione del magnesio produce una trasposizione molecolare con precipitazione qualche volta di sostanza organica (che non potrebbesi interpretare come negli ossiacidi un trasporto del metallo dall'ossidrile al carbossile) ci fa ritenere che in soluzione debba esistere un legame speciale, forse un legame diretto fra metallo e carbonio come ammette il Pickering in base a interessanti raffronti. Ad ogni modo il magnesio per la sua affinità fra $Fe(OH)_3$ e $Al(OH)_3$ e quindi anche per i gruppi $Fe(OH)$ ecc. stacca questi dalla posizione, qualunque essa sia, che hanno in soluzione portandoli nel carbossile in posizione normale e provocando la precipitazione di sali propriamente detti.

Dal punto di vista della *chimica analitica* sono da rilevarsi particolarmente l'esperienze relative al citrato ammonico. E' noto che le soluzioni di questo sale s'impiegano por sciogliere i fosfati non solubili in acqua, ma in forma facilmente attaccabile e in tal caso si trova presente nell'atto della precipitazione; talora poi si aggiunge appositamente alla soluzione acquosa per impedire la precipitazione di Fe, Al e anche Ca in soluzione alcalina e potere determinare cosi l'acido fosforico senza eliminare dette basi. I fenomeni studiati in questa Nota fanno nascere dubbi sull'attendibilità dei metodi ufficiali universalmente adottati per l'analisi dei perfosfati. Ebbi già occasione di notare che il ferro e l'alluminio ostacolano la precipitazione di $MgNH_4PO_4$ in presenza di citrato ammonico; invece se la filtrazione viene protratta si ottengono precipitati di altra natura che nulla hanno a che fare con $MgNH_4PO_4$. Mi propongo perciò di con-

tinuare la ricerca nelle condizioni precise dei metodi analitici ricordati e tenuto il dovuto conto anche dell'influenza esercitata da calcio il quale forma anch'esso, come dal Rindell e da me venne dimostrato, sali complessi col citrato ammonico.

Pisa — Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico.

Sulla 4-4'-difenilsemicarbazide e su alcuni suoi derivati.

Nota di B. TOSCHI.

In una nota precedente pubblicata in collaborazione con R. Ciusa ([1]), mi sono occupato dei prodotti di ossidazione dei fenilidrazoni che, come è noto, furono ottenuti per la prima volta da G. Minunni ([2]).

Era interessante vedere se anche i semicarbazoni, qualora vengano ossidati, si comportino in modo analogo.

Per questo occorre partire da una semicarbazide sostituita in posizione 4-4' ([3]) preferibilmente con due fenili:

$$NH_2 . NH . CO . N(C_6H_5)_2 .$$

Tale sostanza non è descritta nella letteratura.

Io l'ho ottenuta scaldando in tubo chiuso a 100°, quantità equimolecolari di difenilurea asim. e idrato di idrazina ([4]).

Per prepararla, ho però trovato più comodo far agire sul cloruro di difenilurea $(C_6H_5)_2N . CO . Cl$ sciolto in alcool, la quantità calcolata di idrato di idrazina.

La reazione avviene benissimo a temperatura ordinaria, e operando nelle condizioni descritte nella parte sperimentale, si ottiene la 4-4'-difenilsemicarbazide in lunghi cristalli prismatici.

La costituzione di questa sostanza, oltre che dal modo stesso di formazione, è dimostrata dalle sue proprietà.

Ha carattere di debole base, e dà un cloridrato che si idrolizza.

([1]) Rendic. Acc. Lincei, *22*, II, 489.

([2]) Gazz., *22*, II, 217; *26*, I, 441.

([3]) Mi sono riferito alla seguente notazione: $\overset{1}{NH_2} . \overset{2}{NH} . \overset{3}{CO} . \overset{4}{NH_2}$.

([4]) Nello stesso modo con cui Curtius e Heidenreich prepararono la semicarbazide scaldando in tubo a 100° urea e idrato di idrazina (B., *27*, 56).

Riduce il liquore di Fehling e il nitrato d'argento ammoniacale.

Reagisce con le aldeidi, dando i corrispondenti 4-4'-difenilsemicarbazoni, che si separano facilmente puri e cristallizzati.

La 4-4'-difenilsemicarbazide e i suoi derivati, danno con acido solforico concentrato e con un ossidante, la colorazione blu o violetta analoga a quella che si ha nelle stesse condizioni dalla difenilamina.

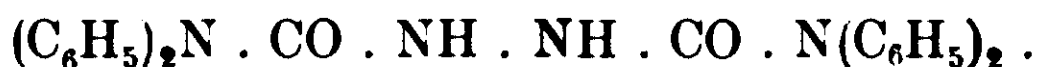
Infine la 4-4-'difenilsemicarbazide ha con l'acido nitroso il comportamento proprio delle sostanze del tipo R . CO . NH . NH_2 (1) poichè dà luogo alla formazione dell'azide corrispondente

$$(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N = N \equiv N$$ (2).

Nella preparazione della 4-4'-difenilsemicarbazide si forma anche, in piccola quantità, una sostanza fusibile a 214°-215°, i cui dati analitici corrispondono alla formola $C_{26}H_{22}O_2N_4$.

Essa è identica al prodotto che ho potuto ottenere con buon rendimento, facendo agire direttamente su due molecole di cloruro di difenilurea. una molecola di idrato di idrazina.

Deve perciò considerarsi come tetrafenildrazodicarbonamide:

$$(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2 .$$

Curtius infatti, nella preparazione della semicarbazide da quantità equimolecolari di urea e di idrato di idrazina (3), ottenne anche, in piccola quantità, idrazodicarbonamide $H_2N.CO.NH.NH.CO.NH_2$ che preparò poi facendo reagire due molecole di urea con una di idrato di idrazina.

PARTE SPERIMENTALE.

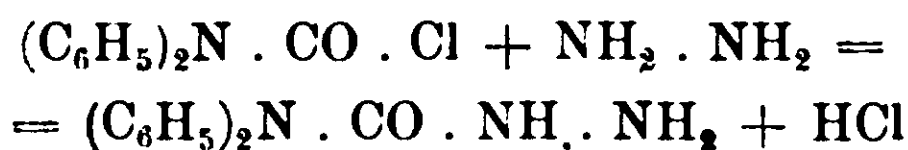
4-4'-difenilsemicarbazide.

$$(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$$

Si prepara addizionando a gr. 4 di cloruro di difeniurea sciolti in 60 cc. di alcool, gr. 1 di idrato di idrazina. Per aggiunta di 20 cc. di acqua, si separa a poco a poco una sostanza cristallina incolora, che purificata ricristallizzandola dall'alcool, si presenta in lunghi prismi splendenti, che fondono a 154°.

(1) Th. Curtius,, B., *26*, 405.
(2) Per le azidi ho ammesso la formula che ad esse attribuisce Angeli.
(3) Curtius e Hoidenreich, loc. cit.

All'analisi ha dato numeri concordanti per la formula $C_{13}H_{13}ON_3$. Essa si è dunque formata secondo l'equazione:

$$(C_6H_5)_2N . CO . Cl + NH_2 . NH_2 =$$
$$= (C_6H_5)_2N . CO . NH . NH_2 + HCl$$

I) Gr. 0,1157 di sostanza diedero gr. 0,2924 di anidride carbonica e gr. 0,0614 di acqua.

II) Gr. 0,1148 di sostanza diedero cc. 18,4 di azoto a 16° e 762 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{13}H_{13}ON_3$:	C %: 68,66	H %: 5,77	N %: 18,54.
Trovato:	68,92	5,93	18,72.

La 4-4'-difenilsemicarbazide è abbastanza solubile in alcool, benzolo; solubilissima in cloroformio; poco solubile in etere. Si scioglie a caldo neil'acqua. Riduce il liquore di Fehling, e il nitrato d'argento ammoniacale con formazione di un bellissimo specchio. Con acido solforico concentrato e una goccia di cloruro ferrico. dà una intensa colorazione viola.

Concentrando le acque madri della 4-4'-difenilsemicarbazide, si ottiene piccola quantità di una sostanza, che purificata per cristallizzazione dall'alcool, fonde a 214°-215°. Essa, come ho detto più sopra, non è altro che la tetrafenilidrazodicarbonamide.

Tetrafenilidrazodicarbonamide.

$$(C_6H_5)_2N . CO . NH . NH . CO . N(C_6H_5)_2$$

Si prepara facendo agire direttamente su gr. 4 di cloruro di difenilurea, gr. 0,5 di idrato di idrazina. La reazione avviene con sviluppo di calore, e si forma una sostanza cristallina che si purifica cristallizzandola ripetutamente da alcool. Aghetti incolori, che fondono a 214°-215°.

All'analisi ha dato numeri concordanti per la formula $C_{26}H_{22}O_2N_4$.

I. Gr. 0,0990 di sostanza diedero gr. 0,2688 di anidride carbonica e gr. 0,0496 di acqua.

II. Gr. 0,1172 di sostanza diedero cc. 13,3 da N a 13° e 760 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{26}H_{22}O_2N_4$:	C % 73,98;	H % 5,22;	N % 13,30,
Trovato:	» 74,05;	» 5,60;	» 13;51.

E' solubile in alcool, benzolo, acetone; solubilissima in cloroformio; difficilmente solubile in etere, insolubile nell'acqua.

Riduce il liquore di Fehling e il nitrato d'argento ammoniacale.

Con acido solforico concentrato e cloruro ferrico, dà una colorazione bleu indaco.

Cloridrato della 4-4'-difenilsemicarbazide. — Si ottiene per aggiunta di acido cloridrico concentrato alla soluzione alcoolica della base. Si separano immediatamente aghetti bianchi, che si raccolgono su filtro e si lavano con alcool assoluto. Fondono a 218°-220°.

Gr. 0,1764 di sostanza diedero gr. 0,0972 di AgCl.

Calcolato per $C_{13}H_{13}ON_3$. HCl : Cl % 13,45.

Trovato : » 13,62.

Picrato della 4-4'-difenilsemicarbazide. — Si ottiene aggiungendo ad una soluzione alcoolica di gr. 1 della base, gr. 0,8 di acido picrico. Per aggiunta di acqua si separa una sostanza gialla, cristallina, che ricristallizzata da alcool, fonde a 164°-167° con decomposizione.

Gr. 0,1059 di sostanza diedero cc. 16 di N, a 12° e 770 mm di pressione.

Calcolato per $C_{13}H_{13}ON_3 + C_6H_2(NO_2)_3$. OH ; N % 18,45.

Trovato : » 18,17.

E' solubilissimo in alcool a caldo, poco a freddo; solubile pure a caldo nell'acqua. Poco solubile in etere, benzolo, cloroformio: assai solubile in acetone.

Si scioglie in acido solforico concentrato e cloruro ferrico con la solita colorazione bleu.

Benzal-4-4'-difenilsemicarbazone. C_6H_5.CH:N.NH.CO.N$(C_6H_5)_2$ — Ad una soluzione alcoolica di gr. 1 di difenilsemicarbazide si aggiungono alcune goccie di acido acetico, e poi una soluzione alcoolica di gr. 0,5 di aldeide benzoica. Si riscalda per qualche minuto: per raffreddamento si separano dei bellissimi aghi incolori, che purificati cristallizzandoli dall'alcool, fondono a 177°.

L'analisi ha dato dei numeri concordanti per la formola

$$C_{20}H_{17}ON_3.$$

I. Gr. 0,1059 di sostanza, diedero gr. 0,2950 di anidride carbonica e gr. 0,0540 di acqua.

II, gr. 0,1116 di sostanza diedero cc. 13,0 di N a 15° e 762 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{20}H_{17}ON_3$: C % 76,13; H % 5,43: N % 13,36.

Trovato : » 75,97; » 5,70; » 13.68.

E solubile in alcool, benzolo; solubilissima in cloroformio, acetone; pochissimo solubile in etere.

Per ebollizione con acidi diluiti si scompone liberando aldeide benzoica.

Dà la colorazione violetta con acido solforico concentrato e cloruro ferrico.

Anisal-4-4'-difenilsemicarbazone:

$CH_3O . C_6H_4 . CH : N . NH . CON(C_6H_5)_2$

Si prepara in modo analogo al precedente. Aghi incolori, che fondono a 162°-163°.

Gr. 0,1152 di sostanza fornirono cc. 12,1 di azoto a 16° e 757 mm. di pressione

Calcolato per $C_{21}H_{19}O_2N_3$: N % 12,20.

Trovato: » 12,19.

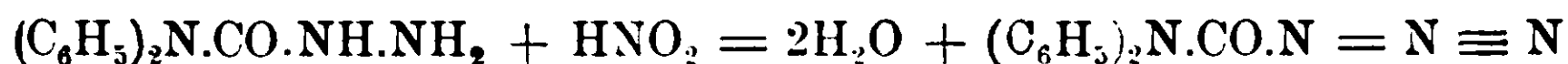
Solubile in alcool, benzolo; solubilissimo in cloroformio, acetone pochissimo solubile in etere.

Si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione giallo-oro, che per aggiunta di $FeCl_3$ passa al violetto.

Azione dell'HNO_2 sulla 4-4'-difenilsemicarbazide: formazione dell'azide: $(C_6H_5)_2N . CO . N = N \equiv N$.

Ad una soluzione di gr. 1 della base in 30 cc. di alcool, si aggiunge un po' di acido acetico glaciale, e poi, goccia a goccia, gr. 0,4 di nitrito sodico sciolti in cc. 3 di acqua. Non si ha alcun sviluppo di gas. Per aggiunta di molta acqua, si separa una massa cristallina, giallastra, che si purifica ricristallizzandola da alcool. Aghi incolori, che fondono a 78-79°.

La reazione avvenuta, secondo abbiamo detto più sopra, è la se uente:

$$(C_6H_5)_2N.CO.NH.NH_2 + HNO_2 = 2H_2O + (C_6H_5)_2N.CO.N = N \equiv N$$

Gr. 0,0964 di sostanza, diedero cc. 20,0 di azoto a 17° e 751 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{13}H_{13}ON_4$: N % 23,57.

Trovato: » 23,80.

E' solubilissima in alcool, benzolo, cloroformio, etere; pochissimo solubile in in acqua. Con acido solforico conc. e cloruro ferrico dà la colorazione violetta.

Bologna — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Sui cambiamenti di volume che avvengono nella soluzione di alcuni corpi solidi.

Nota di A. CAVAZZI.

Non era da supporre che intorno ad un argomento che offre così manifesta importanza nello studio delle soluzioni, qualcuno non se ne fosse occupato prima di me. Ma, fedele sempre ad una mia ostinata consuetudine, soltanto a lavoro finito ho cercato di sapere a chi spetta il merito di aver iniziate queste ricerche, non che il fine di esse, i metodi seguiti e i risultamenti ottenuti. Dal canto mio, avrei forse dimesso ogni pensiero se, prima di intraprendere il presente lavoro, avessi preso notizia delle bellissime ricerche fatte dall'Ostwald nel 1878 e di quelle dell'Hallwachs e del Kohlrausch pubblicate negli *Annalen der Physik und Chemie* del 1894. N. 9 e del 1895. N. 10; le quali ultime più si accostano alle mie sia per gl'intendimenti che per le principali conclusioni dei loro autori. A questi valentissimi sperimentatori spetta adunque il pieno diritto di priorità, ed a me forse il piccolissimo merito, se tale può dirsi, di aver misurato direttamente il cambiamento di volume, aumento o diminuzione, che accompagna la soluzione dei corpi solidi, anzichè dedurre questi cambiamenti dalla determinazione e misura esatta del peso specifico delle singole soluzioni. Ragguardevole è inoltre il numero e la natura dei corpi sui quali ho operato con intenti in parte almeno non considerati dagli autori che in queste ricerche mi hanno preceduto con tanta competenza e autorità.

Il Kohlrausch e l'Hallwachs hanno fatto oggetto delle loro esperienze undici composti, cinque dei quali figurano pure nel mio lavoro, e sono; lo zucchero, il cloruro di sodio e i sali seguenti allo stato anidro Na_2CO_3,$MgSO_4$ e $ZnSO_4$.

Riconosciuta sin dalle prime esperienze l'influenza che il fenomeno della dissociazione ha sul peso specifico dei corpi in soluzione, e in particolare dei sali, era naturale che io pensassi di prendere in esame almeno una sostanza non dissociabile nell'acqua. La scelta cadde sullo zucchero, sia per la facilità di trovarlo in commercio ad un grado sufficiente di purezza, sia per la grande sua solubilità nell'acqua.

L'apparecchio usato nelle mie ricerche fu quello stesso che mi aveva servito per esperienze descritte in due Note comparse nei Ren-

diconti dell'Accademia delle Scienze di Bologna negli anni 1905 e 1906 col titolo: *Sulle variazioni di volume prodotte da alcuni sali, allorchè cristallizzano nelle loro soluzioni soprassature.*

Così ho avuto a mia disposizione tre matracci che ordinai alla Ditta Zambelli di Torino: l'uno di essi, adatto alla misura di forti aumenti di volume, ha la capacità di 1 litro, con collo di cm. 1 di diametro interno, alto all'incirca cm. 25, diviso dal basso all'alto in $cm.^3$ 13 e questi in decimi: il secondo della medesima capacità, con collo un po' più alto e diametro interno di $^1/_2$ cm., diviso in $cm.^3$ 8 e questi in ventesimi di $cm.^3$: il terzo differisce dal secondo per avere la capacità di $^1/_2$ litro soltanto.

Volendo fare esperienze con soluzioni molto allungate, senza impiegare troppo poco di sostanza, sarebbe opportuno di poter disporre di un matraccio della capacità di 2 litri, con collo avente $^1/_2$ cm. di diametro interno, diviso in ventesimi di $cm.^3$, non che di due matraccini da 100 $cm.^3$; l'uno con collo di 1 cm. di diametro interno, diviso in decimi di $cm.^3$ per il saggio delle soluzioni molto concentrate di corpi solubilissimi: l'altro con collo di $^1/_2$ cm. di diametro interno, diviso in ventesimi di $cm.^3$. L'altezza del collo dovrebbe essere all'incirca quella dei matracci più sopra descritti.

Il riempimento di un matraccio coll'acqua o con altri solventi o con soluzione del corpo in esperimento non presenta alcuna difficoltà anche quando il collo del recipiente abbia soltanto $^1/_2$ centimetro di diametro interno. Occorre un imbuto a cui si innesta con piccolo tubo di gomma elastica un cannellino di vetro terminato in punta, abbastanza stretto per entrare nel collo del matraccio e abbastanza lungo per potere arrivare a poca distanza dal punto a cui deve giungere il liquido di riempimento.

Quando il matraccio è riempito, lo si immerge nell'acqua di un grande cilindro di vetro, e questa va mantenuta *costantemente per 1 ora almeno* alla temperatura cui vuoisi operare, prima di togliere dal collo il liquido che sovrasta lo zero della graduazione, il quale segna la capacità di 1 o di $^1/_2$ litro. Nel caso però che le prime aggiunte del sale o della sostanza in prova dessero contrazione, ossia diminuzione di volume nel solvente, è necessario, o che la graduazione si estenda sotto lo zero per 1 $cm.^3$, o far arrivare il liquido di riempimento al tratto del collo indicante 1 $cm.^3$. Evidentemente l'altezza del grande cilindro di vetro deve essere di poco inferiore a

quella dei matracci, il collo compreso. Quello adoperato nelle mie ricerche ha cm. 35 di altezza e cm. 24 di diametro. I matracci si possono chiudere con tappi a smeriglio, oppure di gomma o di sughero secondo la natura del solvente, e in modo da assicurare in ogni caso una perfetta tenuta durante la necessaria agitazione del recipiente.

Una condizione che deve essere rigorosamente osservata è il perfetto disseccamento dei corpi da sperimentare. Nel qual proposito gioverà soprattutto osservare che pei sali o altri corpi che contengono acqua di cristallizzazione e che occorre ridurre allo stato anidro, la sola regola buona e sicura da seguirsi consiste nel riscaldarli a quel maggior grado di calore che possono sostenere senza scomporsi o senza trasformarsi in corpi insolubili o molto difficilmente solubili. La qual regola può essere applicata con vantaggio anche ai corpi indecomponibili a temperatura più o meno elevata e che sono ad un tempo privi di acqua di cristallizzazione, a fine di abbreviare il tempo che occorre al completo e sicuro loro disseccamento. Nelle mie esperienze ho riscaldato in crogiuolo di platino, ad una temperatura di poco inferiore al rosso scuro, particolarmente i seguenti sali: KCl, $NaCl$, KI, KFl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$. K_2SO_4, K_2CrO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CuSO_4$, $MnSO_4$, Na_2CO_3. Il solfato di magnesio disidratato in queste condizioni non si scioglie subito nell'acqua, ma dopo un'ora o poco più di agitazione, fornisce una soluzione limpidissima. In ogni caso la pratica insegna che per evitare il pericolo di gravi errori non bisogna mai fare atto di cieca credenza a quanto i trattati riferiscono intorno alla temperatura cui si può ottenere la completa disidratazione dei sali in genere.

L'introduzione dei corpi polverizzati nel matraccio non presenta alcuna difficoltà per quelli fra essi che nelle condizioni ordinarie si depongono privi di acqua di cristallizzazione. In caso diverso accade quasi sempre che, introducendo la sostanza anidra polverizzata nel matraccio mediante un piccolo imbuto, la polvere ad un certo punto si ferma alla superficie del liquido nel collo del recipiente, rapidamente si idrata e cristallizza. In tali casi bisogna sospendere subito l'introduzione della sostanza, chiuder bene il matraccio e agitarlo energicamente per far scomparire l'ostacolo sopraggiunto; il quale può presentarsi anche cogli altri corpi, ma viene facilmente superato. Fra le sostanze che ho potuto introdurre nel matraccio vincendo le

maggiori difficoltà ricorderò l'acido borico in causa della sua poca solubilità e soprattutto l'anidride borica, la quale rapidamente idratandosi si riscalda e indurisce fortemente, talchè lo strato che si forma alla superficie del liquido nel collo del matraccio difficilmente si può staccare e far discendere nel solvente senza l'aiuto di una robusta punta di ferro.

Allorchè la sostanza è stata introdotta e si è disciolta, si affonda di nuovo il matraccio nell'acqua del grande cilindro, dove si porta e mantiene *costantemente per 1 ora almeno* alla temperatura di prima. Spessissimo però, se non sempre, avviene che sulle pareti interne del matraccio compariscono e aderiscono bollicine gassose che bisogna portar via, togliendo, dopo mezz'ora circa di immersione, il recipiente dal bagno, inclinarlo quanto basta per far passare una grossa bolla di aria dal collo nel ventre e far scorrere questa sulla superficie interna del matraccio. Ciò fatto, si ripone questo nel bagno e, dopo un'altra mezz'ora o tre quarti, si legge sul collo la variazione di volume prodotta dalla sostanza disciolta.

Tutte le mie esperienze furono eseguite a 15° e precisamente nel periodo di tempo compreso fra la metà di ottobre e la fine di aprile, perchè, essendo questa in generale la temperatura media delle ore di lavoro in laboratorio, riusciva facile e comodo mantenerla costante nel grande cilindro mediante frequenti agitazioni e piccole aggiunte di acqua fredda o di acqua calda.

Colle precedenti e piuttosto minuziose particolarità di descrizione ho avuto in animo di facilitare queste ricerche a qualche giovane chimico che avesse il desiderio e la buona volontà di continuarle. È un campo vastissimo di studio e di lavoro, nel quale si troverà forse non molto da mietere, ma moltissimo da spigolare; occupazione modesta sì, ma utile.

Negli specchi seguenti: *A* indica il volume d'acqua o di altro solvente o della soluzione impiegata a 15°: *B* la quantità in grammi del corpo disciolto: *C* il cambiamento di volume, aumento o diminuzione, espresso in *ventesimi di centimetro cubico:* i numeri preceduti dal segno — denotano contrazione: *D* il volume in *centimetri cubici* della grammo-molecola sciolta in una quantità di solvente al grado di concentrazione corrispondente ai dati delle colonne *A* e *B*. Ad esempio, se g. 4 di KCl sono sciolti in 1 litro di acqua a 15°, la grammo-molecola (ossia g. 74,56) s'intenderà sciolta in litri 18,64

(4 : 1 : : 74,56 : x = 18,64): *E* peso specifico del corpo in soluzione, dedotto dai dati delle colonne *B* e *C*.

I.

KCl — P.° M.° 74,56 — Peso specifico 1,986

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 4	27.500	cm.³ 25,630	2,909
	g. 8	56,000		
	g. 16	114,000	» 26,561	2,807
	g. 24	172,000	» 26,717	2,790
In ½ litro di soluzione contenente g. 100 di KCl . .	g. 8	67,250	» 31,339	2,379

II.

NH_4Cl — P. M. 53,50 — Peso specifico 1,522

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 4	52,333	cm.³ 34,997	1,528
	g. 8	106,666		
	g. 16	213,333	» 35,664	1,500
In 1 litro di soluzione contenente g. 100 di NH_4Cl . .	g. 8	114.000	» 38,118	1,403
In 1 litro di soluzione contenente g. 200 di NH_4Cl . .	g. 8	118,000	» 39,456	1,355
In 1 litro di soluz. di HN_4Cl satura a 15°	g. 4	61,000	» 40.793	1,311

III.

NaCl — P. M. 58,46 — Peso specifico 2,145

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 4	21,500	cm.³ 15,711	3,720
	g. 8	44,666		
	g. 16	90,666	» 16,536	3.529
	g. 24	137,333		3,495
In 1 litro di soluzione contenente g. 150 di NaCl. .	g. 8	63,000	» 23,018	2,539

IV.

KI — P. M. 166,02 — Peso specifico (medio) 3,053

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 4	20,666	cm.³ 42,887	3,871
	g. 8	42,000		
	g. 16	86,500	» 44,875	3,699
In ½ litro di soluzione contenente g. 100 di KI . .	g. 8	44,000	» 45,655	3,636

V.

KFl — P. M. 58,1 — Peso specifico 2,451

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 4	11.000	cm.³ 7,988	7,272
	g. 8	22,000		
	g. 16	45,333	» 8,230	7,059

VI.

$CaCl_2$ (anidro) — P. M. 110,99 — Peso specifico (medio) 2,18

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 4	13,500	cm.^{3} 18,729	5,925
	g. 8	27,333		
In $^1/_2$ litro di soluzione contenente g. 200 di $CaCl_2$.	g. 4	30,000	» 41,621	2,666

VII.

$SrCl_2$ (anidro) — P. M. 158,55 — Peso specifico (medio) 3,005

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 4	9,333	cm.^{3} 18,495	8,572
	g. 8	19,000		

VIII.

$BaCl_2$ (anidro) — P. M. 208,29 — Peso specifico (medio) 3,84

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 4	8,333	cm.^{3} 21,693	9,601
	g. 8	16,500		
In $^1/_2$ litro di soluzione conten. g. 150 di $BaCl_2 2H_2O$.	g. 8	26,333	» 34,279	6,076

IX.

$HgCl_2$ — P. M. 271,52 — Peso specifico 5,32

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 4	13,333	cm.^{3} 45,248	6,000
	g. 8	27,500	» 46,667	
	g. 16	55,000	» 46,667	
In $^1/_2$ litro di soluzione contenente g. 17 di $HgCl_2$. .	g. 8	27,500	» 46,667	5,818

X.

KNO_3 — P. M. 101,11 — Peso specifico 2,143

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 4	29,500	cm.^{3} 37,284	2,711
	g. 8	59,000		
	g. 16	118,000		
	g. 32	236,000	» 37,284	2,711
In 1 litro di soluzione contenente g. 50 di KNO_3. .	g. 4	30,500	» 37,916	2,622
	g. 8	61,012		
	g. 12	91,500		
In 1 litro di soluzione contenente g. 100 di KNO_3 .	g. 4	32,000	» 40,444	2,500
	g. 8	64,000		
In 1 litro di soluzione contenente g. 150 di KNO_3 .	g. 4	32,000		
	g. 8	64,000	» 40,444	2.500
In 1 litro di soluzione contenente g. 200 di KNO_3 .	g. 4	32.500		
	g. 8	65,000	» 41,075	2,460
In 1 litro di soluzione satura a 15° . . . . , . . .	g. 4	35,500	» 44.867	2,253

XI.

$KClO_3$ — P. M. 122,56 — Peso specifico 2,35

A		B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g.	4	28,000	cm.³ 42,896	2,857
	g.	8	56,333		
	g.	16	115,000	» 44,044	2,782
In ½ litro di soluzione contenente gr. 20 di $KClO_3$.	g.	8	59,500	» 45,577	2,689

XII.

$AgNO_3$ — P. M. 169,89 — Peso specifico 4.328

A		B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g.	4	12,500	cm.³ 26,545	6,400
	g.	8	25,250		
	g.	16	50,500	» 26,810	6.336

XIII.

K_2SO_4 — P. M. 174,27 — Peso specifico 2,645

A		B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g.	4	14,000	cm.³ 30,497	5,714
	g.	8	30,166		
	g.	16	61,500	» 33,492	5,203
In ½ litro di soluzione contenente g. 40 di K_2SO_4 .	g.	8	44.000	» 47,924	3,636

XIV

$(NH_4)_2SO_4$ — P. M. 132,154 — Peso specifico 1,768

A		B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g.	4	30,000	cm.³ 49,557	2,666
	g.	8	61,500		
	g.	16	126,000	» 52,035	2,539
In ½ litro contenente cm.³ 480 di soluzione satura a 15° di $(NH_4)_2SO_4$ e 20 cm.³ di acqua	g.	8	90,333	» 74,610	1,771

XV.

K_2CrO_4 — P. M. 194,2 — Peso specifico 2,691

A		B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g.	4	15,000	cm.³ 36,412	5,333
	g.	8	30.000		
	g.	16	62,500	» 37,929	5,120
In ½ litro di soluzione contenente g. 200 di K_2CrO_4 .	g.	8	50.000	» 60.687	3,200

XVI.

Na_2SO_4 (anidro) — P. M. 142,07 — Peso specifico (medio) 2,655

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 4	6,000	cm.³ 10,655	13,333
	g. 8	12,000		
	g. 16	28,000		
	g. 24	46,000		
	g. 32	64,000	» 14,206	10,000
In ½ litro di soluzione contenente g. 40 di Na_2SO_4 .	g. 8	26,500	» 23.530	6,037
	g. 16	55,000		5,818

XVII.

$MgSO_4$ (anidro) — P. M. 120,39 — Peso specifico 2,607

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 4	— 2,000		
	g. 8	— 3 000		
	g. 12	— 3,000		
	g. 16	— 2,000		
	g. 24	+14,500	cm.³ 3,636	33,117
	g. 32	27,666	» 5,204	23,133
In ½ litro di soluzione conten. g. 276 di $MgSO_4.7H_2O$.	g. 8	40,50	» 30,473	3,950

XVIII.

$CuSO_4$ (anidro) — P. M. 159,64 — Peso specifico 3.57

A	B	C	D	E
In 1 litro d'acqua	g. 4	— 3,000		
	g. 8	— 4,666		
	g. 16	— 5,000		
	g. 24	— 6,666		
	g. 32	— 5,166		
	g. 48	— 1,333		
	g. 56	+ 2,000		
	g. 72	8,000		
	g. 88	18,000		
	g. 104	31,000		
	g. 120	46.000		
	g. 136	61,333	3,598	44,348

XIX.

$ZnSO_4$ (anidro) — P. M. 161,44 — Peso specifico 3,4

A	B	C
In 1 litro di acqua	g. 4	— 3 250
	g. 8	— 6,500
	g. 16	—10,000
	g. 24	—12,333
	g. 32	—12,333
	g. 40	—12.333
	g. 48	—12,333
	g. 56	—10,500
	g. 64	— 9,000
	g. 72	— 6,000
	g. 80	— 3,666
	g. 88	+ 1,500
	g. 96	5,950
	g. 104	12,000
	g. 112	18 000
	g. 120	24,500
	g. 128	31,500
In 1/2 litro di soluzione conten. g. 80 di $ZnSO_4$ anidro .	g. 8	10,000
	g. 16	20,000

XX.

$MnSO_4$ (anidro) — P. M. 151 — Peso specifico (medio) 3,237

A	B	C
In 1 litro di acqua	g. 4	0.500
	g. 8	1,666
	g. 16	6,000

XXI.

Na_2CO_3 (anidro) — P. M. 106 — Peso specifico 2,407

A	B	C
In 1 litro di acqua	g. 4	— 5,000
	g. 8	— 9,500
	g. 12	— 12,000
	g. 16	— 14.333
	g. 20	— 16.000
	g. 24	— 17.500
	g. 28	— 17,666
	g. 32	— 17.333
	g. 36	— 17,333
	g. 40	— 15.500
	g. 44	— 13,000
	g. 48	— 10,500
	g. 52	— 8.500
	g. 56	— 6,666
	g. 60	— 2,666
	g. 62	+ 1,000
	g. 66	3.000
	g. 74	8,750
	g. 82	18,662
In 1/2 litro di soluz. contenente g. 50 di Na_2CO_3 anidro .	g. 8	10,50.

XXII.

Selenite $CaSO_4 . 2H_2O$ disidratata a 140° per 5 ore

A	B	C	D	E
In 1 litro di acqua	g. 2	0,500	soluz. soprassature	
	g. 4	1.000		
	g. 6	3,500		

XXIII.

$CaSO_4 . 2H_2O$ (selenite) — P. M. 172,172 — Peso specifico 2,355

In 1 litro di acqua	g. 2	7,500	cm.³ 32,282	5,333

XXIV.

$CaSO_4 . 2H_2O$ in soluzione di NH_4Cl

In 1 litro di soluzione contenente g. 50 di NH_4Cl . .	g. 2	9,666
	g. 4	19,500
	g. 8	39,000

XXV.

$CaSO_4 . 2H_2O$ in soluzione di NaCl

In 1 litro di soluzione contenente g. 50 di NaCl . . .	g. 4	19,000

XXVI.

$CuSO_4 . 5H_2O$ — P. M. 249,72 — Peso specifico 2,274

In 1 litro di acqua	g. 4	26,000	cm.³ 81,159	3,076
	g. 8	52,000		
	g. 16	108,000		
	g. 32	218,666	» 85,315	2,926
In 1/2 litro di soluz. conten. g. 100 di $CuSO_4.5H_2O$ . .	g. 4	30,500	» 95,205	2,622

XXVII.

$MgSO_4 . 7H_2O$ — P. M. 246,502 — Peso specifico 1,635

In 1 litro di acqua	g. 4	39,000	cm.³ 120,169	2,051
	g. 8	80,000		
	g. 16	160,000		
	g. 24	240,000	» 123,25	2,000
In 1/2 litro di soluz. conten. g. 75 di $MgSO_4 . 7H_2O$ . .	g. 4	42,333	» —	1,889
In 1/2 litro di soluz. conten. g. 276 di $MgSO_4 . 7H_2O$. .	g. 4	45,500	» 140,198	1,758

XXVIII.

Mescolanza a pesi uguali di $MgSO_4 . 7H_2O$ e di $(NH_4)_2SO_4$

A		B	C	D	E
In 1 litro di acqua . .	g. 16	142,22	g. 8 di $MgSO_4 . 7H_2O$		80,00
			g. 8 di $(NH_4)_2SO_2$		61,50
			Ventesimi di cm.[3]		141,50

XXIX.

Ac. ossalico $C_2O_4H_2 . 2H_2O$ — P. M. 126,048 — Peso specifico 1,63

In 1 litro di acqua	g. 4	50,500	cm.[3]	79,567	1,584
	g. 8	101.666			
	g. 16	204,000	»	80,355	1,568
In $^1/_2$ litro di soluz. conten. g. 40 di $C_2O_4H_2 . 2H_2O$ . .	g. 4	52,500	»	82.719	1,523

XXX.

H_3BO_3 — P. M. 62,024 — Peso specifico 1,513

In 1 litro di acqua	g. 2	24,333	cm.[3]	37,729	1,643
	g. 4	49,666			1,610
	g. 8	100,666			
	g. 16	200,000	»	38,765	1,600
In $^1/_2$ litro di soluzione contenente g. 11 di H_3BO_3. .	g. 4	50.333	»	39,022	1,589

XXXI.

B_2O_3 — P. M. 70 — Peso specifico 1,847

In 1 litro di acqua	g. 4	.27,5 (approssimativo)	2,909

XXXII.

Mescolanza a pesi uguali di K_2SO_4 e di K_2CrO_4

In 1 litro di acqua	g. 8	29,500	g. 4 di K_2SO_4	14,000
			g. 4 di K_2CrO_4	15,000
			Ventesimi di cm.[3]	29,000

XXXIII.

Mescolanza a pesi uguali di NH_4Cl e di KCl

In 1 litro di acqua	g. 16	164,000	g. 8 di NH_4Cl	106,666
			g. 8 di KCl	56,000
			Ventesimi di cm.[3]	162,626

XXXIV.

$CuSO_4 . 5H_2O$ in soluzione di ammoniaca

A	A	C	D	E
In 1 litro di acqua contenente cm.³ 50 di ammoniaca concentrata	g. 4 di sale	23,50	gr. 4 di $CuSO_4 . 5H_2O$ di acqua a 15° dànno 25,5 ventesimi di cm.³	

XXXV.

Zucchero $C_{12}H_{22}O_{11}$ — P. M. 342,176 — Peso specifico 1,62

In I litro di acqua	g. 5	60,000	cm.³ 205,305	1.666
	g. 10	120 000		
	g. 20	242,000	» 207.015	1.652
In 1 litro di soluz. contenente g. 200 di zucchero . . .	g. 20	244,666	» 209,297	1,635
In ½ litro di soluz. contenente g. 150 di zucchero . .	g. 10	123,000	» 210,438	1,626

XXXVI.

Zolfo sciolto nel CS_2 — P. M. 64,14 — Peso specifico 2,063

In ½ litro di CS_2	g. 4	38,333	cm.³ 30,732	2,086
	g. 8	77,000		2,077
	g. 16	155,000		2,064
In ½ litro di soluzione contenente g. 100 di zolfo . .	g. 8	80,000	» 32,070	2,000

XXXVII.

Iodio sciolto nel CS_2 — Peso specifico 4,948

In ½ litro di CS_2	g. 10	48,500		4,124

XXXVIII.

Iodio sciolto nell'etere

In ½ litro di etere	g. 10	40,000		5,000

Dai dati sperimentali che figurano nei precedenti specchi discendono le considerazioni e conclusioni seguenti:

1ª. Il peso specifico dei corpi in soluzione diminuisce man mano che la concentrazione aumenta, ossia l'aumento di volume prodotto nel solvente da una stessa quantità in peso di un corpo solido, si fa maggiore col crescere della concentrazione. E questo avviene

anche per i sali perfettamente anidri $MgSO_4$, Na_2CO_3, $CuSO_4$ e $ZnSO_4$ quando specialmente è superato il grado di concentrazione che porta nel solvente contrazione o diminuzione di volume; in altre parole, quando il peso specifico del corpo sciolto assume un valore positivo. Alla medesima conclusione conducono gli esperimenti del Kohlrausch e dell'Hallwachs.

La causa predominante di questa variazione del peso specifico dei corpi in soluzione, specialmente per quelle sostanze che nelle condizioni ordinarie si separano dal solvente in istato anidro, è la dissociazione, ma non è l'unica, poichè il peso specifico in soluzioni diluite di corpi non dissociabili, come lo zucchero nell'acqua, e, si può aggiungere, lo zolfo nel solfuro di carbonio, è abbastanza sensibilmente superiore al peso specifico che questi corpi presentano in soluzioni molto concentrate.

2ª. Fra tutti i corpi messi in prova, e operando con soluzione molto diluita, (g. 4 di sostanza in 1 litro di acqua a 15°), soltanto il cloruro di ammonio ha un peso specifico uguale a quello del sale solido, ma diminuisce pur esso col crescere della concentrazione, assumendo il valore più basso quando si aggiungono ad 1 litro di soluzione satura a 15° di cloruro di ammonio g. 4 del medesimo sale, come si vede nel relativo specchietto II. Per eseguire questo esperimento si introduce in 1 litro di soluzione satura a 15° g. 4 di NH_4Cl; si scalda e agita il matraccio quanto basta per sciogliere il sale aggiunto, poi si fa raffreddare di nuovo a 15° la soluzione lievemente soprassatura e si misura l'aumento di volume, da cui si ricava il peso specifico del corpo in soluzione. Per concentrazioni superiori a 9,4 per 1 litro di acqua a 15°. il peso specifico del cloruro di ammonio in soluzione è sempre inferiore al peso specifico del sale solido.

Questo comportamento del sale ammonico corrisponde al fatto ben noto che il volume di una sua soluzione acquosa è maggiore della somma dei volumi del sale solido e del solvente, purchè, secondo le mie ricerche, in 1 litro di acqua a 15° non si facciano sciogliere meno di g. 4 circa di cloruro di ammonio.

3ª. I corpi dissociabili nell'acqua, solubilissimi e cristallizzabili allo stato anidro, sciogliendosi nelle soluzioni *concentratissime* dei medesimi sali, o producono in esse un aumento di volume che conduce pressochè esattamente al peso specifico ordinario, come av-

viene per $(MH_4)_2SO_4$, o i due pesi specifici presentano differenze relativamente lievi. Probabilmente nel primo caso la quantità del sale disciolto è superiore a quella che basta per giungere al limite di dissociazione. A questo fine non è, ad esempio, sufficiente la solubilità del nitrato di potassio, poichè introducendo g. 4 di nitro in 1 litro di soluzione già satura a 15°, l'aumento di volume del solvente conduce ancora ad un peso specifico maggiore del peso specifico del sale solido. Per ottenere questa soluzione leggermente soprassatura si opera come dissi sopra per il cloruro di ammonio.

Nelle soluzioni non molto lontane dal punto di saturazione a 15°, ma pur sempre debolmente concentrate rispetto ad altre, anche il peso specifico dell'acido borico, sostanza poco dissociabile, si avvicina al peso specifico che possiede nello stato solido. Altrettanto avviene dell'acido ossalico.

4ª. Fra i corpi da me esperimentati che contengono acqua di cristallizzazione, soltanto l'acido ossalico ha un peso speso specifico minore dell'ordinario tanto in soluzioni concentrate, quanto in soluzioni diluite, talchè il loro volume è sempre maggiore della somma dei volumi del corpo solido e del solvente. Così g. 16 di acido ossalico cristallizzato occupano un volume di cm³. 9,815, laddove sciogliendosi in 1 litro di acqua a 15° danno uno spostamento di cm³. 10,2.

Nella seconda mia comunicazione pubblicata nei Rendiconti dell'Accademia delle Scienze di Bologna nel 1906 — *Sulla variazione di volume prodotta da alcuni corpi, allorchè cristallizzano nelle loro soluzioni soprassature* — feci rilevare che l'acido ossalico depositandosi da una soluzione soprassatura porta, similmente al cloruro di ammonio, concentrazione ossia diminuzione di volume.

Si può pensare che la causa più probabile di questo abbassamento del peso specifico dell'acido ossalico idrato sia che tutto o una parte dell'acqua di cristallizzazione, che nello sostanza solida sta unita fortemente alla molecola anidra $C_2O_4H_2$ abbia in istato di soluzione un legame meno intimo, per cui la molecola, direi quasi, si espande e nel corpo disciolto non si manifesta l'aumento del peso specifico derivante dalla dissociazione. A questo probabile fenomeno di espansione fa riscontro quello effettivo di contrazione che accompagna sempre la soluzione di un corpo solido che sciogliendosi nell'acqua si idrata, ossia contrae con essa un intimo legame.

Faccio poi considerare che la stessa spiegazione non vale per il cloruro ammonio.

Notevole é l'alto peso specifico della selenite in soluzione XXIII, perchè lo stesso effetto si ha soltanto nelle soluzioni di sali anidri, ad esempio del $Ca\,Cl_2$, i quali a contatto dell'acqua si idratano. Pare quindi che la selenite $Ca\,SO_2.2HO$ sciogliendosi nell'acqua a temperatura ordinaria (15°) produca un idrato stabile più complesso di $Ca\,SO_4.2H_2O$, ma senza dubbio meno complesso di quello instabile e più solubile che si genera sbattendo nell'acqua a bassa temperatura un eccesso di polvere selenite moderatamente cotta; altrimenti si avrebbe, come in questo caso, una soluzione fortemente soprassatura.

In causa della poca solubilità della selenite non ho potuto fare che un solo esperimento, sciogliendo gr. 2 di questo sale in 1 litro di acqua.

Elevatissimo è pure il peso specifico in soluzione del fluoruro di potassio in confronto a quello dei cloruri di potassio e di sodio. Ciò dimostra senz'altro che il fluoruro di potassio sciogliendosi nell'acqua si idrata similmente ai cloruri anidri di Ca, Ba e Sr. Alla quale conclusione io era giunto senza ricordare un fatto che pienamente la conferma, e cioè che svaporando una soluzione di fluoruro di potassio a 40° si depongono cristalli anidri, laddove per evaporazione a freddo o per aggiunta di alcool alla soluzione si generano cristalli filiformi, i quali contengono, come il cloruro di bario, 2 molecole di acqua di cristallizzazione. E' noto altresì che il fluoruro di potassio è un sale che assorbe rapidamente l'umidità dell'aria e si illiquidisce.

5ª. Consideriamo più da vicino ciò che accade nella soluzione di quei sali anidri che nelle condizioni ordinarie cristallizzano con una o più molecole di acqua. Essi, o presentano in soluzione un peso specifico molto superiore a quello del corpo solido come $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $MnSO_4$, Na_2SO_4 ecc., oppure al contatto dell'acqua, e sino ad un certo grado di concentrazione, producono nel solvente una diminuzione di volume o contrazione per cui il peso specifico del corpo in soluzione assume un valore negativo, come prima di me osservarono e dimostrarono il Kohlrausch e l'Hallwachs. Nell'uno caso e nell'altro la causa prevalente del fenomeno *non è più la dissociazione* del sale,

ma l'intimo legame che si stabilisce fra esso e il solvente. ossia la sua idratazione.

I sali anidri che ho sottoposto ad esperimento e che sciogliendosi nell'acqua producono contrazione del solvente sono $MgSO_4$,Na_2CO_3, $ZnSO_4$ e $CuSO_4$, ossia quelli stessi che furono studiati dai due chimici tedeschi, eccettuato $CuSO_4$. Secondo le mie esperienze, la contrazione è tale che in 1 litro di acqua a 15° si possono introdurre e sciogliere gr. 20 circa di $MgSO_4$, o gr. 56 di $CuSO_4$, o gr. 62 di Na_2CO_3, o gr. 85 di $ZnSO_4$ *senza cambiare il volume del solvente,* non tenendo conto dei piccoli errori che derivano dall'acqua che questi sali anidri assorbono durante la pesata e la loro introduzione nel matraccio che contiene il solvente. La idratazione di questi sali anidri è senza dubbio la causa principale del fenomeno, pur tuttavia così enorme contrazione ha per me del meraviglioso e dell'incomprensibile, quando la considero coi concetti che fisici e chimici hanno sulla costituzione e sulle proprietà dei liquidi.

Il fatto poi che, anche in soluzioni diluite, non si ha contrazione in particolare coi solfati anidri di manganese e di sodio, quantunque si separino dalle loro soluzioni rispettivamente con 5 e con 10 molecole di acqua, dimostra a mio avviso che la contrazione dipende non tanto dal numero delle molecole di acqua che un sale si appropria e trattiene nel cristallizzare, quanto dal legame più o meno forte che interviene fra le molecole del solvente e quelle del corpo che si scioglie.

L'andamento dei cambiamenti di volume, che avvengono durante la soluzione dei sali anidri $MgSO_4$, Na_2CO_3, $CuSO_4$ e $ZnSO_4$, apparisce abbastanza chiaro nei precedenti specchi, ma si potrebbe graficamente rappresentare per ciascuno con una linea riferita a due assi ortogonali, segnando sull'asse delle ascisse le quantità del sale impiegato e sull'altro le variazioni di volume. Si avrebbe così una porzione di linea situata sotto l'asse delle ascisse ed una porzione superiore: la prima corrisponderebbe alla contrazione prodotta nella soluzione del sale, la quale contrazione, dopo esser giunta ad un valore massimo, diminuisce, di guisa che la linea si eleva finchè, per un certo grado di concentrazione della soluzione, incontra l'asse delle ascisse. Questo punto d'incontro indica la quantità del sale anidro che si può aggiungere al solvente e disciogliere senza far cambiare il suo volume (1 litro a 15°). Aumentando ancora la con-

centrazione si avrebbe la seconda e maggior porzione di linea sopra l'asse delle ascisse e corrispondente all'aumento di volume del liquido primitivo (1 litro): l'ultima porzione di essa sarebbe approssimativamente una retta leggermente inclinata sull'asse delle ascisse.

In questo andamento delle variazioni di volume prodotte nel solvente dai predetti sali anidri si appalesano più o meno chiaramente, direi quasi, dei punti critici, il maggiore dei quali si nota nel $MgSO_4$. Difatti mentre g. 16 di questo sale anidro, sciolti in 1 litro di acqua a 15° danno una diminuzione di volume del solvente, ossia una contrazione di 2,23 ventesimi di cm.^{3}, g. 24 portano invece un aumento di 14,5 ventesimi. Qualche cosa di simile si ha dopo aver aggiunto e sciolto in 1 litro di acqua a 15° g. 72 circa di $CuSO_4$, o g. 96 di $ZnSO_4$, o gr. 74 di Na_2CO_3. Non è improbabile che questo fenomeno abbia una certa dipendenza col limite della dissociazione.

6^a. Fra i sali contenenti acqua di cristallizzazione due soltanto figurano nei precedenti specchi: $MgSO_2.7H_4O$ e $CuSO_2.5H_4O$, e li ho preferiti a molti allri in ragione della facilità con cui si possono ottenere puri e con quantità di acqua esattamente corrispondente alle loro formole. Il metodo però che reputo, in generale, più sicuro e più esatto per determinare il cambiamento di volume che accompagna la soluzione dei sali idrati nell'acqua, sia quello di partire dai sali anidri, quando torni possibile di condurli a questo stato per conveniente riscaldamento senza renderli insolubili o difficilmente solubili, come avviene, ad esempio, nella disitratazione completa della selenite.

Si supponga di voler determinare l'aumento di volume che danno g. 16 di $CuSO_4.5H_2O$ sciogliendosi in 1 litro di acqua a 15°. Dalla formula precedente si ricava che g. 16 di questo sale contengono g. 10,229 di $CuSO_4$ e g. 5,771 di H_2O. Ora se g. 999,126 di acqua a 15° occupano 100° cm.^{3}, g. 5,771 occupano cm.^{3} 5,776 ossia 115.52 ventesimi di cm^3. Parlo di ventesimi, supponendo che il collo del matraccio sia appunto diviso in ventesimi di cm.^{3}. Si riempie questo di acqua a 15° sino allo zero della graduazione, il quale segna la capacità di 1 litro; si aggiungono 115,52 centesimi di cm.^{3} di acqua a 15° e infine g. 10,229 di polvere di solfato di rame, disidratato ad una temperatura prossima al rosso scuro. Dopo aver sciolto il sale e aver agitato il matraccio quanto basta per avere una soluzione perfettamente omogenea, si immerge di nuovo il recipiente nell'acqua

a 15° del grande cilindro di vetro e dopo un'ora o più si legge il volume della soluzione e di quanto supera il volume primitivo (1 litro) del solvente.

7ª. Qualora sia nota la variazione di volume prodotta da una quantità determinata di un corpo che passa in soluzione in 1 litro, ad esempio, di acqua a 15°, è facile trovare il peso specifico della soluzione medesima, sapendosi già da apposite tabelle che 1 litro di acqua a 15° pesa g. 999,126:

Qual'è, ad esempio, il peso specifico di una soluzione che sia stata ottenuta sciogliendo g. 16 di $CuSO_4.5H_2O$ in 1 litro di acqua a 15? Nello specchio XXVI si trova che, in causa di quest'aggiunta, il volume primitivo del solvente si accresce di 108 ventesimi di cm.³ = cm.³ 5,4 ossia diviene in tutto cm.³ 1005,4 che contengono g. 999,126 (peso di 1 litro di acqua a 15°) e g. 16 di $CuSO_4.5H_2O$; in totale g. 1015,126:

cm.³ 1005,4 : g. 1015,126 :: 1000 : x = g. 1009,673 preso di 1 litro di soluzione a 15°: quindi il suo peso specifico è $\frac{1009,673}{999.126} = 1,0105$.

Consideriamo pure il caso in cui si abbia contrazione. Si vuol sapere, ad esempio, quale è il peso specifico della soluzione che si ottiene sciogliendo g. 16 di $CuSO_4$, perfettamente anidro, in 1 litro di acqua a 15°. Dallo specchio XVIII risulta che per il fatto di questa soluzione i 100° cm.³ di acqua a 15° si riducono a cm.³ 999,75, i quali contengono g. 999,126 di acqua e g. 16 di $CuSO_4$ anidro, in tutto g. 1015,126. Un ugual volume, ossia cm.³ 999,75 di acqua pura alla stessa temperatura, pesa g. 998,876: onde il peso specifico della soluzione è $\frac{1015,126}{998,876} = 1,0162$.

8ª. Negli specchi precedenti figurano anche i cambiamenti di volume prodotti da mescolanze di alcuni sali, impiegando come solventi l'acqua o speciali soluzioni.

Così sciogliendo in 1 litro di acqua a 15° una mescolanza formata con g. 4 di K_2SO_4 e g. 4 di K_2CrO_4 si ha un aumento di volume uguale alla somma degli aumenti di ciascun sale, come se fra questi due corpi isomorfi non esistesse alcun legame. Lo stesso fatto si ripete sciogliendo in 1 litro di acqua a 15° una mescolanza contenente g. 8 di NH_4Cl e g. 8 di KCl, sali parimenti isomorfi. Vedi specchi XXXII e XXXIII.

Ma più singolare è che altrettanto avviene sciogliendo in 1 litro di acqua a 15° una mescolanza formata con g. 8 di $MgSO_4.7H_2O$ e g. 8 di $(HH_4)_2SO_4$, quantunque nel sale doppio solido $Mg(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ vi abbia unione delle due molecole con perdita di una molecola di acqua. Vedi specchio XXVIII.

Il risultato è diverso quando si sciolgono g. 4 di selenite pura in 1 litro di soluzione acquosa a 15°, contenente g. 50 di cloruro di ammonio o di cloruro di sodio: in entrambi i casi si ha lo stesso aumento di volume (19 a 19,5 ventesimi di cm.^{3}), il quale però supera notevolmente l'aumento (15 ventesimi di cm.^{3}) che produrrebbe la stessa quantità di selenite sciolta semplicemente nell'acqua. Vedi specchi XXIV e XXV.

9.^{a} Per dimostrare più che altro l'estensione che si potrebbe dare a queste ricerche con svariati intendimenti e con manifesto profitto ho fatto alcuni esperimenti con solventi diversi dall'acqua e in particolare col solfuro di carbonio e coll'etere. Vedi specchi XXXVI, XXXVII, XXXVIII.

Più sopra feci rilevare che anche il peso specifico dello zolfo sciolto nel CS_2, similmente a quello dei corpi che si sciolgono nell'acqua, diminuisce, ma molto lievemente, col crescere della concentrazione.

Un altro fatto ben accertato è che gr. 10 di iodio, sciolti in $^1/_2$ litro di solfuro di carbonio a 15°, producono nel solvente un aumento di volume alquanto maggiore di quello che è dato da un ugual peso dello stesso metalloide sciolto a 15° in $^1/_2$ litro di etere solforico. E mentre il peso specifico dello iodio in soluzione nel solfuro di carbonio è notevolmente inferiore al peso specifico dello iodio solido, nel solvente etere si può dire che i due dati si uguagliano, poichè la differenza fra l'uno e l'altro è di 0,052: differenza che entra nei limiti di errori inevitabili nella determinazione del peso specifico dei corpi solidi. Non è improbabile che lo iodio in soluzione eterea abbia la stessa grandezza molecolare dell'elemento solido.

In ogni modo queste mie ricerche confermano il fatto ben noto della differente grandezza molecolare che presenta lo iodio ne' suoi diversi solventi, ma non toglie le incertezze che rimangono in proposito, nonostante i lavori di molti sperimentatori, primi fra i quali il Paternò e il Nasini.

Invano poi ho cercato nei dati delle colonne D qualche rela-

zione importante fra i volumi occupati a 15° dalle grammo-molecole dei corpi messi in prova, volume che cambia, per uno stesso corpo e per una data temperatura, col variare della concentrazione. Tengo però a far rilevare che il Kohlrausch e l'Hallwachs nel lavoro pubblicato nel 1904 danno quale volume della grammo molecola del cloruro di sodio cm.³ 16,99 per una concentrazione di gr. 17,538 di sale in 1 litro di acqua a 18°. Dal canto mio ho trovato cm.³ 16,5 operando a 15° e per una concentrazione di gr. 16 del medesimo sale in 1 litro. Così pure il Kohlrausch nella sua memoria del 1895 ha dato quale volume della grammo-molecola dello zucchero (gr. 342,176), sciolta in 1 litro di acqua a 18°, cm.³ 211,5; ed io ho trovato per una concentrazione di gr. 300 di sostanza in 1 litro di acqua a 15° cm.³ 210,438; differenze lievissime in sè e più ancora se si considera che io ho operato ad una temperatura inferiore di 3°.

10ª. Con questo paragrafo pongo fine al presente lavoro, facendo osservare che l'alto peso specifico della selenite in soluzione e la diminuzione del peso specifico dello zucchero, corpo non dissociabile, man mano che cresce la concentrazione, come avviene pure dello zolfo sciolto nel solfuro di carbonio, mi confermano nel concetto che io espressi in una Nota pubblicata negli Atti dell'Accademia delle Scienze di Bologna del 1908; concetto che, almeno fuggitivamente, deve essere passato nella mente di altri chimici. In quella Nota io dissi: « Nelle soluzioni normalmente sature dei diversi sali a determinate temperature trovasi in ciascuna quantità ben definite di sale e di solvente. Ogni molecola di sale, comportandosi come centro di azione attrattiva, è circondata da un'atmosfera di molecole di acqua, le quali prendono parte e sono necessarie tutte quante a formare il sistema saturo, ma evidentemente, come in altri sistemi somiglianti, non tutte possono essere legate alle molecole del sale con ugual forza e ne abbiamo anche prova dalla maniera con cui, per graduale riscaldamento, avviene la disidratazione dei sali che contengono parecchie molecole di acqua di cristallizzazione ». E più oltre: « Il numero poi delle molecole di solvente che il sale è capace di trattenere allorchè cristallizza, dipende dalla natura del sale e dalle condizioni in cui il fenomeno avviene, e soprattutto dalla concentrazione e dalla temperatura ». E dopo aver ricordato la possibilità di ottenere da una soluzione satura di cloruro di sodio per raffreddamento a —10° l'idrato $NaCl \cdot 2H_2O$ e altri fatti consimili, conclu-

devo: « È adunque cosa del tutto arbitraria, per non dire erronea. l'ammettere l'esistenza di sali anidri in soluzione acquosa per il solo fatto che per parecchi di essi non si è ancora riusciti a farli deporre in forma di cristalli idrati ».

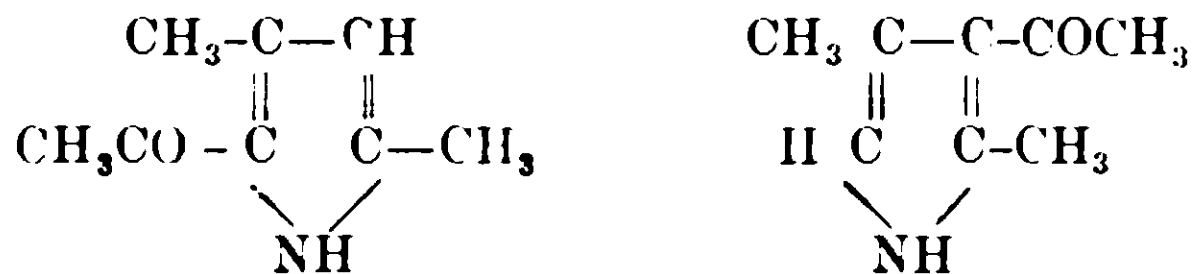
Bologna - Laboratorio di Chimica docimastica della R. Scuola di Applicazione per gl'Ingegneri.

Sopra alcuni derivati di due acetildimetilpirroli isomeri.

Nota di E. VECCHI.

Se il comportamento dei derivati pseudoacetilpirrolici rispetto alla idrossilamina e alla fenilidrazina appare applicato in qualche caso al solo scopo di caratterizzare la funzione chetonica di questi pirrolderivati, non mi risulta impiegato a studiare, se la differente posizione dei radicali acetilici sostituenti gli idrogeni del nucleo pirrolico, abbia una qualche influenza sull'andamento delle reazioni. A tal fine credetti opportuno iniziare le mie ricerche su due composti isomeri che facilmente si possono ottenere per sintesi (1) nei quali la posizione dei rispettivi gruppi acetilici è bene accertata per il loro modo di formazione.

Essi sono

```
        CH3-C—CH              CH3 C—C-COCH3
            ||  ||                ||  ||
   CH3CO - C    C—CH3          H C    C-CH3
            \  /                  \  /
             NH                    NH
```

α'-acetil-α-β'-dimetilpirrolo pf. 122° β-acetil-α-β'-dimetilpirrolo p. f. 139.

Dirò subito che trattandosi di reazioni di raffronto ho cercato sempre di operare nelle identiche condizioni.

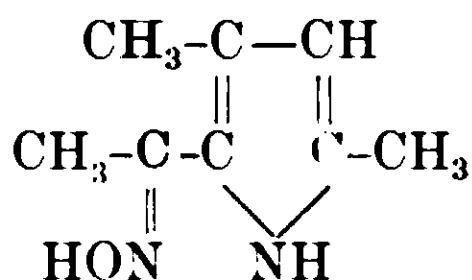
Azione dell'idrossilamina.

sull'α'acetil-αβ-dimetilpirrolo.

Ad 1 grammo di α'acetilderivato sciolto in 10 cc. di alcool metilico al 94-95 % si aggiunga gr. 1 circa di carbonato sodico e gr. 1 di cloridrato di idrossilamina indi per facilitare la reazione fra il carbonato alcalino ed il cloridrato di idrossilamina si addiziona la miscela di alcune goccie d'acqua e se occorre, anche di qualche goccia di soluzione concentrata, acquosa di carbonato sodico affinchè la reazione del soluto si mantenga sempre leggermente alcalina.

(1) Zanetti e Levi, Gazz. chim. ital., *24*, I, 546.

Si lascia bollire per circa tre ore, indi si distilla la maggior parte dell'alcool e più precisamente sino a che sulla superficic del liquido viene a formarsi ed a galleggiare uno strato oleoso bruno. Dopo raffreddamento si aggiunge alquanta acqua; si separa cosi una sostanza pastosa che va a poco a poco solidificando. Per separare l'ossima che si è formata dail'acetildimetilpirrolo rimasto inalterato ho trattato a b. m. la sostanza solida con soluzione di KOH al 10 °/₀ circa; dopo raffreddamento, lasciata a sè la massa liquida per 12 ore; si filtra e si raccoglie la parte solida cristallizzata che è costituita come lo dimostra il p. f. 122 da acetildimetilpirrolo inalterato. Il filtrato venne saturato con una corrente di CO_2; si separa una sostanza solida in fiocchetti leggeri che raccolta su filtro lavata con acqua venne posta ad asciugare in essicatore. La sostanza secca. di non facile purificazione trova il suo solvente più adatto nell'alcool metilico concentrato bollente, dal quale per raffreddamento precipita allo stato cristallino in aghetti splendenti bianchi leggermerte azzurrognoli, che fondono anche dopo ripetute cristallizzazioni. a 139°-140°. Disseccati nel vuoto su $CaCl_2$ sino a peso costante, diedero all'analisi numeri che corrispondono a quelli calcolati per l'ossima dell'α'-acetildimetilpirrolo.

```
        CH3-C—CH
            ||  ||
   CH3-C-C    C-CH3
       ||  \/
      HON   NH
```

I° gr. 0,2258 di sost. diedero gr. 0,5236 di CO_2 e gr, 0,1764 di H_2O

II° gr. 0,1981 di sost. svolsero cc. 31 di N misurato a 17° 5 e a 756,88 mm. di pressione.

In 100 parti

Trovato		Calcolato $C_8H_{12}ON_2$	
C	63,24	C	63,15
H	8,68	H	7,90
N	18,49	N	18,42

La nuova sostanza è solubile nel Benzolo, etere etilico, alcool metilico, idrato sodico, assai in alcool metilico ed etere acetico, quasi insolubile in etere petrolico, acqua e nelle soluzioni di carbonati alcalini.

Azione dell'idrossilamina.

Sul β-acetil-α. β'-dimetilpirrolo.

Gr. 1 di β acetidilmetilpirrolo venne sottoposto nelle stesse precise condizioni del suo isomero all'azione del cloridrato di idrossilamina, ma anche ripetute prove non condussero alla formazione di quantità apprezzabili dell'ossima corrispondente. Dopo l'esperienza si riottiene più o meno puro l'acetildimetilpirrolo inalterato quasi nella stessa quantità adoperata, il che dimostra che se la reazione ha luogo al caso essa si compie in modo da dar origine a piccolissima quanlità di derivato ossimico.

Azione della fenilidrazina

sull'α'-acetil-αβ' dimetilpirrolo.

Si sciolgono gr. 1 dell'α' acetildimetilpirrolo e gr. 2 di fenilidrazina in cc. 5 acido acetico al 90 %. Il tutto passa in soluzione assumendo una colorazione rossastra. La massa liquida si riscalda prima lentamente a b. m. poi a fiamma diretta sino all'ebollizione. Si raffredda e si diluisce con acqua.

Il liquido si intorbida e si separa al fondo un olio di colore rosso-bruno che per sfregamento solidifica in una massa di colore giallo. Raccolta rapidamente alla pompa, lavata con acqua venne subito fatta cristallizzare dall'alcool metilico bollente diluito (9 di alcool 1 di H_2O). Essa si altera facilmente e per purificarla ho dovuto cristallizzarla in modo rapido da soluzioni fatte colla minore quantità possibile di alcool, evitando di elevare troppo la temperatura. Da questo solvente si ottiene un prodotto cristallizzato in aghetti gialli che fondono a 115°-116°. Posti in essicatore sino a peso costante diedero in una determinazione di azoto risultati corrispondenti a quelli calcolati per un fenilidrazione dell'α acetildimetilpirrolo:

$$C_4H — NH. (CH_3)_2. C. (CH_3): N. NH. C_6H_5$$

gr. 0,1708 di sost. svolsero cc. 27.60 di N alla temperatura di 18 e 754,7 mm. pressione.

In 100 parti:

Calcolato per $C_{11}H_{17}N_3$: N. 18,50; Trovato: N. 18,39.

Questo fenilidrazione è solubile in Benzolo, alcool etilico, metilico, cloroformio, etere acetico, meno in etere petrolico quasi inso-

lùbile in acqua. Lasciato all'aria si altera facilmente assumendo una colorazione violacea e tanto più rapidamente se umido.

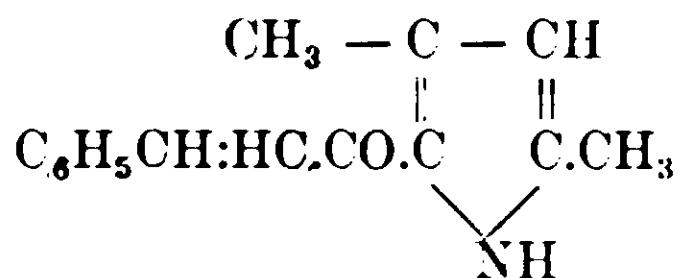
Azione della fenilidrazina sull'β acetil - αβ - dimetilpirrolo

Sottoposto invece l'β acetildimetilpirrolo all'azione della fenilidrazina nelle stesse condizioni sopraindicate pel suo isomero, come prodotto della reazione si ottiene soltanto una massa peciosa attaccaticcia dalla quale non fu possibile separare alcun prodotto cristallizzabile.

Siccome una delie reazioni che spesso possono servire ad una facile identificazione dei pirrilchetoni è la loro trasformazione in cinnamilderivati, secondo quanto ha trovato il Dennestedt, ho sottoposto all'azione dell'aldeide benzoica i due acetil dimetilpirroli suaccennati.

Azione dell'aldeide benzoica sull'α' acetil αβ' dimetilpirrolo.

Gr. 1 di α acetildimetilpirrolo e gr. 1 di aldeide benzoica sciolti in 10 cc. alcool etilico furono bolliti con 5 cc. di NaOH al 33 °/₀ circa in apparecchio a ricadere per ¹/₂ ora. Dopo questo tempo dal liquido che durante l'ebollizione ha assunto una bella colorazione rosso-granata, si elimina per distillazione parte dell'alcool. Per raffreddamento si separa un abbondante precipitato cristallino giallo-aranciato. Dalla soluzione madre per diluizione con acqua si separa pure una nuova quantità di composto pastoso meno puro. Il prodotto cristallino si raccoglie, su filtro, alla pompa. Si lava prima con poco alcool poi con acqua. Per purificarlo si cristallizza più volte dall'alcool etilico bollente dal quale per raffreddamento precipita in laminette cristalline lucenti di color giallo-solfo. Disseccate nel vuoto so H_2SO_4 fondono a 189°-190° in un liquido giallo-arancio. Sottoposto all'analisi il nuovo derivato diede numeri che concordano perfettamente con quelli calcolati pel derivato cinnamilico.

```
                CH3 — C — CH
                      ||   ||
C6H5CH:HC.CO.C     C.CH3
                       \  /
                        NH
```

gr. 0,2306 di sostanza diedero gr. 0,6749 di CO_2 e gr. 0,1494 di H_2O.

In 100 parti.

Calcolato per $C_{15}H_{15}ON$: C 80,00. H 6,66 ; Trovato: C 79,82, H 7,19.

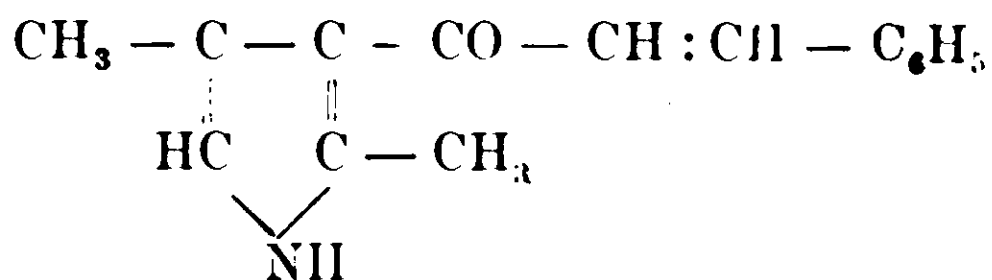
Esso è pochissimo solubile nell'acqua e nell'etere petrolico; si scioglie con facilità nell'alcool etilico, metilico, benzolo, acido acetico.

Anche da quella porzione semi-pastosa di prodotto che si separa per aggiunta di acqua al liquido alcoolico, si ottiene del nuovo composto p. f. 189-190° in discreta quantità, cosicchè si può ritenere che fra l'aldeide benzoica e l'α' acetildimetilpirrolo la reazione si compia in modo quasi quantitativo.

Azione dell'aldeide benzoica sul β acetil-α:α'-dimetilpirrolo.

Per azione dell'aldeide benzoica sul β acetildimetilpirrolo si ottiene pure il corrispondente derivato cinnamilico. Se si opera nelle condizioni descritte pel suo isomero, la soluzione nel riscaldamento si colora molto più rapidamente e dal rosso-granata passa addensandosi, ad un nero violaceo; dopo l'eliminazione dell'alcool il prodotto cristallino assai impuro che si separa, è in quantità assai scarsa, cosicchè da cinque preparazioni di un grammo ciascuno di acetilpirrolo non potei ottenere che circa 1 gr. di prodotto cristallino abbastanza puro, mentre per l'α acetilpirrolo la reazione è quasi quantitativa.

Rendimenti alquanto migliori si ottengono operando in queste condizioni; Gr. 1 β acetildimetilpirrolo e gr. 1 di aldeide benzoica si sciolgono in cc. 2,5 di alcool etilico alcalizzati con cc. 2,5 di Na OH al 15 °/₀ circa. Si bolle a ricadere la massa per soli 10-15 minuti. Per raffreddamento si separa in parte il cinnamilderivato giallo-cristallino. Si raccoglie, su filtro, alla pompa, si lava prima con alcool poi con acqua. Si purifica la nuova sostanza sciogliendola anzichè dall'alcool etilico, dall'etere acetico bollente dal quale cristallizza in aghetti minuti di color giallo-paglierino. Disseccati nel vuoto su H_2SO_4 fondono a 164-165°. Sottoposti all'analisi diedero numeri che corrispondono a quelli calcolati pel cinnamilderivato

```
CH3 — C — C - CO — CH : CH — C6H5
      ‖    ‖
     HC    C — CH3
       \  /
        NH
```

gr. 0,2262 di sostanza diedero gr. 5,6626 di CO_2 e gr. 0,1440 di H_2O.

In 100 parti.

Calcolato: per $C_{15}H_{15}ON$: C 80,00, H 6,66; Trovato: C 79,89 H 7,07.

Il nuovo composto è solubile in alcool etilico, metilico, etere

acetico meno in benzolo ed etere etilico; quasi insolubile in etere petrolico e acqua. Anche in questo caso per trattamento del liquido alcoolico filtrato, da cui prima si raccoglie il prodotto cristallino, formatosi nelle reazione, con acqua si separa sotto forma attaccaticcia peciosa del cinnamilderivato ma in minor quantità che nel caso precedente. Tenendo conto di tutto anche con questo miglioramento nella preparazione, i rendimenti sono però sempre alquanto inferiori a quelli che si ottengono con l'α acetilderivato.

Riservandomi di ritornare sull'argomento specialmente per quanto si riferisce ai derivati ossimici e fenilidrazinici brevemente descritti in questa nota preliminare, parmi intanto si possa concludere che la posizione α del gruppo acetilico è quella che presenta maggiore facilità di reazione rispetto all'idrossilamina ed alla fenilidrazina nelle condizioni da me esperimentate.

Nel caso dell'azione dell'aldeide benzoica, sebbene tanto dall' α quanto dal β acetildimetilpirrolo si ottengono i corrispondenti cinnamilderivati: tuttavia risulta evidente che anche in questa reazione, oprando nelle identiche condizioni, i rendimenti sono assai maggiori per l'α che non per il β derivato.

Parma — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Su alcuni pirrolderivati dal dietilchetone.

Nota di EZIO VECCHI.

Sia per portare ur nuovo contributo di fatti all'analogia di comportamento già riscontrato da parecchi autori per l'acetilacetone ed etere acetacetico con i nitrosochetoni;

Sia per l'interesse che hanno preso in questi ultimi tempi gli omologhi del pirrolo etilalchilati specialmente con l'etile in posizione β in riguardo ai pirrolderivati che si ottengono nella scissione della materia colorante del sangue e dei derivati della clorofilla; ho creduto opportuno studiare l'azione del nitrosodietilchetone rispetto all'acetilacetone ed all'etere acetacetico e reciprocamente l'azione del nitroso acetilacetone ed etere nitroso acetacetico col dietilchetone secondo il metodo di Knorr.

Per quanto ormai è stato con sicurezza dimostrato circa l'anda-

mento della reazione [1], la formula di struttura dei nuovi derivati pirrolici viene data dai seguenti schemi:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{lcccccl} \mathrm{CH_3.CH_2CO} & & \mathrm{CH_2CO.CH_3} & & & \mathrm{CH_3CH_2C - C-CO.CH_3} & \\ \quad\;\; | & & | & + 2H_2 & = & \quad\;\; \| \quad\;\; \| & + 3H_2O \\ \mathrm{CH_3-C} & + & \mathrm{CO.CH_3} & & & \mathrm{CH_3 - C \quad C-CH_3} & \\ \quad\; /\!/ & & & & & \quad\quad \diagdown\!\diagup & \\ \mathrm{NOH} & & & & & \quad\quad \mathrm{NH} & \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{lcccccl} \mathrm{CH_3CH_2-CO} & & \mathrm{CH_2COO.C_2H_5} & & & \mathrm{CH_3CH_2C - C.COO.C_2H_5} & \\ \quad\;\; | & & | & & & \quad\;\; \| \quad\;\; \| & + 3H_2O \\ \mathrm{CH_3-C} & + & \mathrm{CO.CH_3} & + 2H_2 & = & \mathrm{CH_3-C \quad C-CH_3} & \\ \quad\; /\!/ & & & & & \quad\quad \diagdown\!\diagup & \\ \mathrm{NOH} & & & & & \quad\quad \mathrm{NH} & \end{array}$$

$$\text{III.}\quad \begin{array}{lcccccl} \mathrm{CH_3.CO} & & \mathrm{CH_2CH_3} & & & \mathrm{CH_3C - C-CH_3} & \\ \quad\;\; | & + & | & + 2H_2 & = & \quad \| \quad\;\; \| & + 3H_2O \\ \mathrm{C_2H_5.COO.C} & & \mathrm{CO-CH_2CH_3} & & & \mathrm{C_2H_5.COO.C \quad C.CH_2CH_3} & \\ \quad\; /\!/ & & & & & \quad\quad \diagdown\!\diagup & \\ \mathrm{NOH} & & & & & \quad\quad \mathrm{NH} & \end{array}$$

$$\text{IV.}\quad \begin{array}{lcccccl} \mathrm{CH_3CO} & & \mathrm{CH_2.CH_3} & & & \mathrm{CH_3-C - C-CH_3} & \\ \quad\;\; | & + & | & + 2H_2 & = & \quad\;\; \| \quad\;\; \| & + 3H_3O \\ \mathrm{CH_3.CO-C} & & \mathrm{CO-CH_2CH_3} & & & \mathrm{CH_3.CO-C \quad C-CH_2CH_3} & \\ \quad\; /\!/ & & & & & \quad\quad \diagdown\!\diagup & \\ \mathrm{NOH} & & & & & \quad\quad \mathrm{NH} & \end{array}$$

Era mio desiderio pubblicare queste ricerche quando fossero più progredite, ma la necessità nonchè la difficoltà di preparare nuovo materiale; e la chiusura di questo Istituto per le ferie estive mi costringono a sospendere il lavoro e a pubblicare intanto in questa nota preliminare i primi risultati.

Condensazione del nitrosodietilchetone ed acetilacetone.

In una soluzione fatta con gr. 3,45 di nitrosodietilchetone in acido acetico al 90 % raffreddata con ghiaccio si introducono gr. 3 di acetilacetone e successivamente a piccole porzioni gr. 20 di polvere di zinco. Si lascia a sè la massa per circa un'ora, poscia si scalda a bagno maria per un quarto d'ora e si versa la parte liquida in 250°-300° cc. d'acqua. Si ottiene così un abbandonte precipitato fioccoso cristallino. Si raccoglie, sul filtro, alla pompa; dalle acque madri neutralizzando la maggior parte dell'acido acetico con Na_2CO_3 si ottiene dopo lungo riposo un'altra discreta quantità di prodotto. Il rendimento complessivo corrisponde al 55-60 % del rendimento teorico. Il nuovo prodotto si purifica sciogliendolo parecchie volte in alcool etilico bollente, dal quale si separa in aghetti lucenti

[1] Zanetti e Levi, Gazz. Chim. It., *24*, I, 546.

che fondono a 170°-171. All'analisi diedero numeri che corrispondono a quelli calcolati per la formula $C_{10}H_{15}ON$.

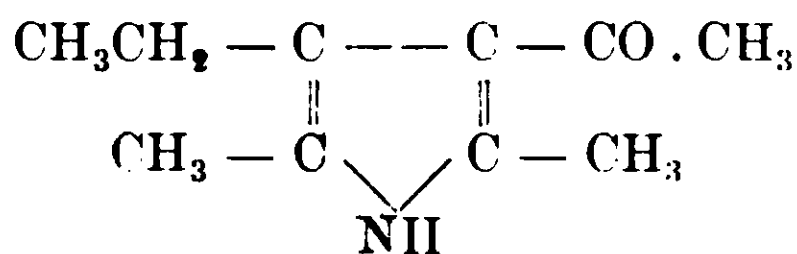
I. Gr. 0,2702 di sost. diedero gr. 0,7192 di CO_2 e gr. 0,2288 di H_2O.

II. Gr. 0,2917 di sost. svolsero cc. 21,5 di **N** alla temp. 16° e 759,85 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{10}H_{15}ON$
C	72,59	C	72,72
H	9,40	H	9,09
N	8,58	N	8,48

Alla nuova sostanza per la sua formazione, come appare dallo schema I spetta la seguente formula di struttura

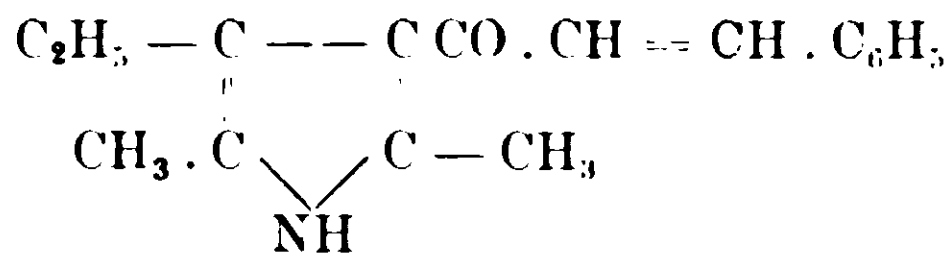
```
CH3CH2 — C ——— C — CO . CH3
         ||     ||
  CH3 — C       C — CH3
          \    /
            NH
```

Questo 2-5-dimetil-3-etil-4-acctilpirrolo dà la solita reazione del fuscello d'abete. E' solubile in alcool etilico metilico, etere acetico e benzolo; quasi insolubile in etere di petrolio e nell'acqua. La sua soluzione in etere acetico è leggermente fluorescente. Esso ha comportamento di debole base; analogamente a quanto ha osservato Magnanini per l'α-α'-dimetil-β-acetilpirrolo poichè nell'acido cloridrico concentrato vi si scioglie, per quanto con difficoltà, dando una soluzione colorata in giallo che non arrossa per ebollizione e che concentrata per raffreddamento sembra lasci depositare il cloridrato corrispondente. Con cloruro di platino la soluzione cloridrica dà un leggero precipitato che per riscaldamento passa in soluzione colorandola fortemente in rosso e con riduzione di platino. Sulle proprietà basiche di questo dimetilacetilpirrolo mi riservo a suo tempo di ritornare.

Per confermare il carattere chetonico della nuova sostanza, l'ho sottoposta all'azione dell'idrossilamina, della fenilidrazina ed anche dell'aldeide benzoica. Dirò subito che operando secondo le prescrizioni date da Ciamician e Silber per l'ossima del pseudoacetilpirrolo, cioè bollendo una soluzione dell'acètilpirrolo in alcool metilico con un eccesso, sulle quantità calcolate, di Na_2CO_3 e di cloridrato di

idrossilamina, ritrovai alla fine della operazione il prodotto inalterato quasi nella totalità. Mettendo a reagire l'acetilderivato con fenilidrazina in soluzione di acido acetico al 90 % e portando il tutto sino all'ebollizione, la massa si colora in rosso e dopo raffreddamento e diluizione con acqua lascia separare una sostanza giallastra vischiosa. I tentativi fatti per isolare un prodotto cristallizzato non approdarono a buon punto, ottenni sempre una sostanza resinosa che fondeva entro un grande intervallo di temperatura. Quindi se non è da escludersi che si formi nella reazione il derivato fenilidrazinico non lo potei però confermare per mezzo dell'analisi.

A migliori risultati mi condusse l'azione dell'aldeide benzoica. In una soluzione di gr. 1 di dimetilacetilpirrolo in cc. 2,5 di alcool furono introdotti cc. 1 di aldeide benzoica e cc. 2 di NaOH al 15 %. La massa si riscalda all'ebollizione per una mezz'ora; essa arrossa fortemente e si intorbida; per raffreddamento lascia separare un precipitato cristallino giallo. Si raccoglie, su filtro, alla pompa si lava con poco alcool poi abbondantemente con acqua. Il liquido alcoolico da cui ho separato la sostanza cristallina per concentramento a piccolissimo volume lascia depositare una nuova quantità di prodotto. Il nuovo composto viene cristallizzato parecchie volte dalla minor quantità possibile di alcool etilico bollente. Si separa per raffreddamento in piccoli prismi di color giallo paglierino che fondono costantemente a 149°-150°.

In una determinazione di azoto diedero numeri corrispondenti a quelli calcolati per un cinnamilderivato della formula

$$\begin{array}{c} C_2H_5 - C \text{ —— } C\,CO\,.\,CH = CH\,.\,C_6H_5 \\ \| \qquad\qquad \| \\ CH_3\,.\,C \diagdown\!\!\diagup C - CH_3 \\ NH \end{array}$$

Gr. 0,2632 di sostanza svolsero cc. 13.50 di N alla temp. 22° e 754,1 mm. di pressione.

In 100 parti:

Calcolato per $C_{17}H_{19}ON$: N 5.53; Trovato: N 5 72.

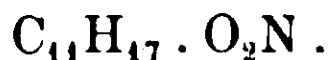
Il nuovo cinnamilderivato è assai solubile in alcool etilico, metilico, etere acetico, meno in acido acetico; quasi insolubile in etere petrolico e acqua.

Da queste prove risulterebbe che questo α-α'-dimetil-β-etil-β'-acetilpirrolo che per il suo modo di formazione ha l'acetile in posizione

β presenta le stesse difficoltà di reazione osservate da me, per il β-acetil-α-β'-dimetilpirrolo rispetto all'idrossilamina e alla fenilidraziona, in una precedente nota pubblicata in questo volume.

*Condensazione del **nitrosodietilchetone** ed etere acetacetico.*

Per riduzione di quantità equimolecolari di nitroso-dietilchetone ed etere acetacetico con polvere di zinco in soluzione acetica si ottiene il derivato pirrolico corrispondente per costituzione a quello sopra descritto con la differenza che in posizione β invece del gruppo $-CO.CH_3$ viene a trovarsi; il gruppo carbossietilico $-COOC_2H_5$ come risulta dallo schema II segnato in principio di questa nota.

Da gr. 3,45 di nitroso-dietilchetone e gr. 3,90 di etere acetacetico sciolti in 50 cc. di acido acetico al 90 %, si ottengono operando nel modo precedentemente descritto circa 4 grammi di etere. Questa si purifica mediante parecchie cristallizzazioni dell'alcool metilico bollente. Si presenta sotto forma di aghetti lucenti bianchi che fondono a 106°-107°. All'analisi diedero numeri concordanti colla formula

$$C_{11}H_{17}.O_2N.$$

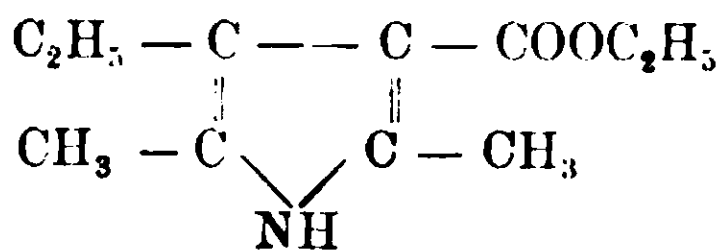
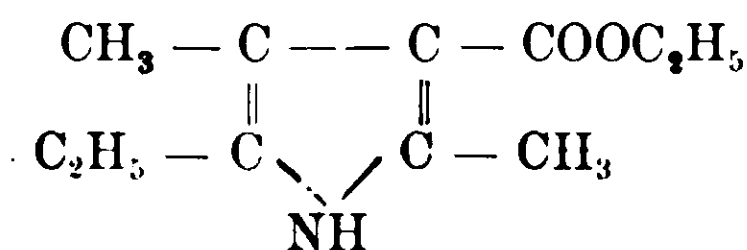
I. Gr. 0,2563 di sost. diedero gr. 0,6352 di CO_2 e gr. 0,2092 di H_2O.

II. Gr. 0,2512 di sost. svolsero cc. 15,25 di N alla temp. 13° e a 745,17 mm. di pressione.

In 100 parti:

Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{17}O_2N$	
C	67,63	C	67,69
H	9,06	H	8,72
N	7,02	N	7,17

Questo composto è solubile in alcool etilico, metilico, etere acetico meno in cloroformio ed acetone, poco in acqua e negli idrati alcalini. Il nuovo etere 2-5-dimetil-3-etil-4-carbopirrolico è isomero a quello che Knorr [1] ottenne in modo analogo dal nitrosopropilmetilchetone ed etere acetacetico.

```
C2H5 — C ——— C — COOC2H5          CH3 — C ——— C — COOC2H5
       ‖     ‖                          ‖     ‖
CH3 — C     C — CH3              C2H5 — C     C — CH3
       \   /                             \   /
        NH                                NH
```

2-5-dimetil-3-etil-4-carbopirrolico pf. 106°-107°

Etere-3-5-dimetil-2-etil-4-carbopirrolico pf. 106°-107°

[1] Ber., 44, pag. 2763 — Ber., 45, pag. 2626.

Questo etere si mostra assai resistente alla saponificazione cogli alcali; per ebollizione di 10-12 ore con eccesso di soluzione di soda al 10 % piccole quantità di etere vengono saponificate. Rendimenti alquanto migliori si ottengono con soda alcoolica in queste proporzioni: etere gr. 6. NaOH alcoolica all'8 % circa cc. 150. Dopo ebollizione di circa 8 ore si diluisce il liquido con eguale volume di acqua. Eliminato quindi l'alcool per distillazione, nel raffreddamento, si separa in gran parte l'etere inalterato. Si filtra. Il filtrato si concentra sino a metà del suo volume, si raffredda con ghiaccio e si acidifica con H_2SO_4 diluito. Si ottiene così un precipitato fioccoso leggermente colorato in roseo che arrossa rapidamente. Raccolto su filtro e lavato ripetutamente con acqua venne seccato su piastra porosa. Il nuovo prodotto ha reazione acida, si scioglie nei carbonati alcalini; queste soluzioni colorate in giallo aranciato si scolorano meglio che a caldo, dibattendole a freddo con carbone animale. Lasciata però a sè dopo filtrazione si colorano nuovamente. L'acido seccato su piatto poroso si presentava colorato in rosso mattone; riscaldato in tubicino per determinarne il punto di fusione si osserva che fra 110°-120° si rammollisce e sembra si decomponga. Esso è alquanto solubile in alcool, etere, etere acetico. benzolo, e tutte le soluzioni sono colorate in giallo rosso ed imbruniscono rapidamente: è insolubile in acqua e nell'etere di petrolio.

La soluzione benzolica addizionata di etere petrolico lascia precipitare l'acido in forma pastosa aderente alle pareti del tubo di assaggio, lasciando a sè nel vuoto in essicatore con paraffina la soluzione dell'acido in benzolo, si ottiene un residuo colorato in rossobruno che esaminato al microscopio ha aspetto microcristallino. Su questo residuo ho ripetuta la prova di punto di fusione. ed ho osservato che fra 110°-120° si rammollisce e scompone con svolgimento gazzoso.

Salificato il residuo della soluzione benzolica con ammoniaca ho eliminato l'eccesso di questa, ponendo la soluzione sotto campana con acido solforico per evitare l'azione del calore che altera molto quest'acido e i suoi sali. La soluzione acquosa del sale di ammonio dà le seguenti reazioni:

Con soluzione neutra di nitrato d'argento un precipitato abbondante amorfo biancastro che lasciato a sè si altera e riduce facilmente.

Con l'acetato di piombo, cloruro ferrico, solfato di rame, solfato di zinco, forma sali insolubili.

Con cloruro di bario e cloruro di magnesio non dà alcun precipitato.

Questi brevi cenni ho voluto dare per mettere in evidenza il carattere acido del composto ottenuto per saponificazione dell'etere; ma stante la scarsa quantità del prodotto e la sua grande alterabilitè non mi fu possibile portare all'analisi ancora nè l'acido nè alcuno dei suoi sali. Ma anche su questo riferirò in altra prossima pubblicazione.

Parma — Laboratorio di Chimica Farmaceutica, della R. Università.

Su alcuni palladonitriti di metalli fissati per mezzo di basi organiche

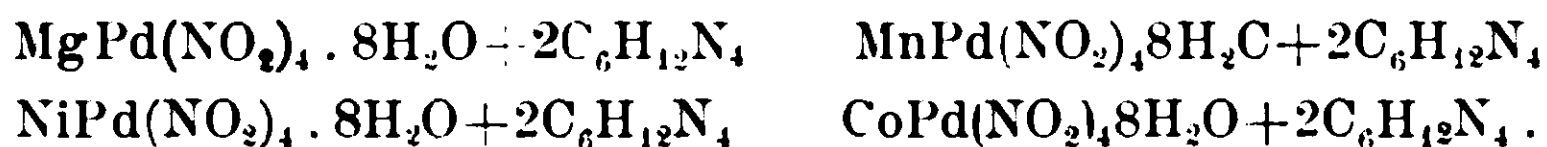
Nota di G. SCAGLIARINI e G. B. ROSSI.

Di un ipotetico acido palladonitroso sono noti solamente i sali di potassio e di argento, dalle formule rispettive: $K_2Pd(NO_2)_4$ ed $Ag_2Pd(NO_2)_4$. Il primo preparato da Fischer [1], venne in seguito studiato dal Lang. [2] e da W. Gibbs [3] e più recentemente, da Pozzi Escot e Conquet [4]; dell'altro, ottenuto per doppio scambio dal primo con un sale solubile di argento, si occuparono successivamente il Lang. (loc. cit.) e W. Gibbs (loc. cit.).

Date le scarse cognizioni che su tale argomento si hanno, ci parve non privo di interesse estendere le ricerche in proposito per rendere possibilmente meno incompleta la serie dei palladonitriti. Ci occupammo però dei sali coi metalli bivalenti. La loro estrema solubilità rendeva impossibile di ottenerli allo stato solido, e però dovemmo ricorrere ai soliti agenti fissatori come già uno di noi [5] aveva fatto per altri sali. Anche in questo caso l'esametilentetrammina ci servì assai bene allo scopo. In tale modo ottenemmo i palladonitriti di magnesio, manganese, nichel e cobalto: gialli i due primi; rispettiva-

(1) Ann. Ph. Chem. Pogg. *9*, 256 (1827).
(2) J. prakt. Chem., (1) *83*, 415 (1861).
(3) Am. J. Sc., (2) *34*, 341 (1862).
(4) Compt. rend., *130*, 1073 (1900).
(5) Rend. R. Acc. Lincei, 21, II, 88 (1912); ibid. 21, II 640.

mente verde smeraldo e rosso mattone gli altri due. Ad essi spettano le seguenti formule:

$MgPd(NO_2)_4 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$ $MnPd(NO_2)_4 8H_2C + 2C_6H_{12}N_4$
$NiPd(NO_2)_4 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$ $CoPd(NO_2)_4 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$.

Naturalmente sono fortemente idratati, giacchè nel complesso molecolare entra la esametilentetrammina che, come è noto, ha il potere di determinare la formazione di idrati molto elevati.

Come è naturale essi sono completamente isomorfi fra loro, potendosene ottenere cristalli misti in tutti i rapporti, aventi colorazioni più o meno intense a seconda che predominano i sali più colorati di nichel e di cobalto, o quelli meno colorati di magnesio e manganese. Anzi ai cristalli di miscela si dovette ricorrere per confermare la formula del palladonitrito di cobalto che stante la sua facile alterabilità, forniva dati analitici un po' discordi dai valori teorici.

Palladonitrito di magnesio ed esametilentetrammina.

$$MgPd(NO_2)_4 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$$

In una soluzione limpida e satura a freddo di nitrito di magnesio ed esametilentetrammina, ottenuta aggiungendo la quantità necessaria di nitrito sodico ed esametilentetrammina ad una soluzione di acetato di magnesio in modo da non avere nessun intorbidamento si fa arrivare a goccia a goccia una soluzione concentrata, e pur essa fredda, di cloruro di palladio e nitrito sodico, previamente e leggermente acidificata con acido cloridrico. Agitando in seguito a prolungato raffreddamento, lentamente si vengono formando numerosi e minuti cristalli, che vanno ad incrostare le pareti del vaso in cui avviene la reazione.

La polvere cristallina. filtrata alla pompa e lavata, stante la sua grande solubilità, con pochissima acqua, venne da essa cristallizzata Si ottennero allora cristallini ben formati, di un bel colore giallo paglierino, che, asciugati fra carta bibula, furono sottoposti alla analisi.

Calcolato per $MgPd(NO_2)_4 8H_2O + 2C_6H_{12}N_2$		Trovato	
Mg	= 3.29	3.32	3.27
N (nitroso)	= 7.58	7.50	7.30
N (totale)	= 22.74	22.95	23.00

Palladonitrito di manganese ed esametilentetrammina.

$MnPd(NO_2)_4 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$

Si prepara come il precedente sale di magnesio, avendo anche in questo caso la precauzione di non usare soluzioni troppo concentrate, a fine di evitare, durante il raffreddamento, la possibile formazione di nitrito di manganese che andrebbe ad inquinare il palladonitrito. Si presenta in piccoli cristalli colorati in giallo più carico del precedente sale di magnesio. Non può essere cristallizzato senza parziale alterazione.

Calcolato per $MnPd(NO_2)_4 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$		Trovato	
Mn	= 7.14	2.05	8.26
N (nitroso)	= 7.28	6.95	6.89
N (totale)	= 21.84	21.99	22.04

Palladonitrito di nichel ed esametilentetrammina.

$NiPd(NO_2)_4 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$

Per la preparazione di questo sale, poichè non esiste il nitrito di nichel ed esametilentetramina, si può agire con soluzioni molto concentrate, ed ottenere così un rendimento assai migliore in sale. Esso si presta assai bene ad essere cristallizzato; ed allora si presenta in cristallini ben formati, di colore verde smeraldo, che alla analisi dettero i seguenti valori:

Calcolato per $NiPd(NO_2)_4 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$		Trovato	
Ni	= 7.58	7.57	7.62
N (nitroso)	= 7.24	7.15	6.91
N (totale)	= 21.73	21.90	21.90

Plaladonitrito di cobalto ed esametilentetrammina.

$CoPd(NO_2)_4 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$

A cagione della facile ossidabilità del sale cobaltoso, in questo caso è opportuno di operare in corrente di idrogeno, usare acqua bollita per le soluzioni dei reagenti, ed inoltre non eccedere col nitrito sodico ed acido cloridrico per non avere un troppo abbondante svolgimento di vapori nitrosi che nuocerebbero alla reazione.

Il precipitato è costituito da piccoli cristalli che appena formati sono colorati in rosa, e che all'aria volgono al rosso mattone. Rapidamente asciugati fra carta bibula, furono analizzati:

Calcolato per $CoPd(NO_2)_4 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$		Trovato	
Co	= 7.62		8.25
N (nitroso)	= 7.24		6.72
N (totale)	= 21.72	21.30	21.20

Nonostante i risultati analitici poco soddisfacenti, si potè accertare la formula di questo sale in base all'isomorfismo con i corrispondenti composti di magnesio e di manganese; di fatti si poterono ottenere soluzioni solide di un rosa più o meno carico a seconda la quantità di sale di cobalto in esse contenuto. In tali miscele il sale cobaltoso resiste assai meglio alla ossidazione conservando la tinta iniziale rosea anche per lungo tempo.

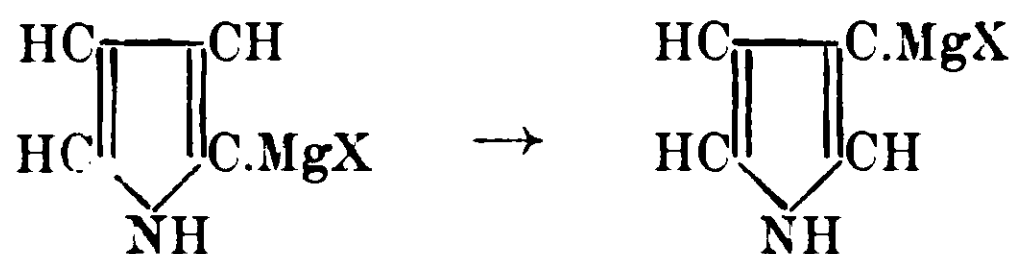
Bologna - Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Su una modificazione al metodo di preparazione dei magnesilcomposti di alcuni corpi eterociclici

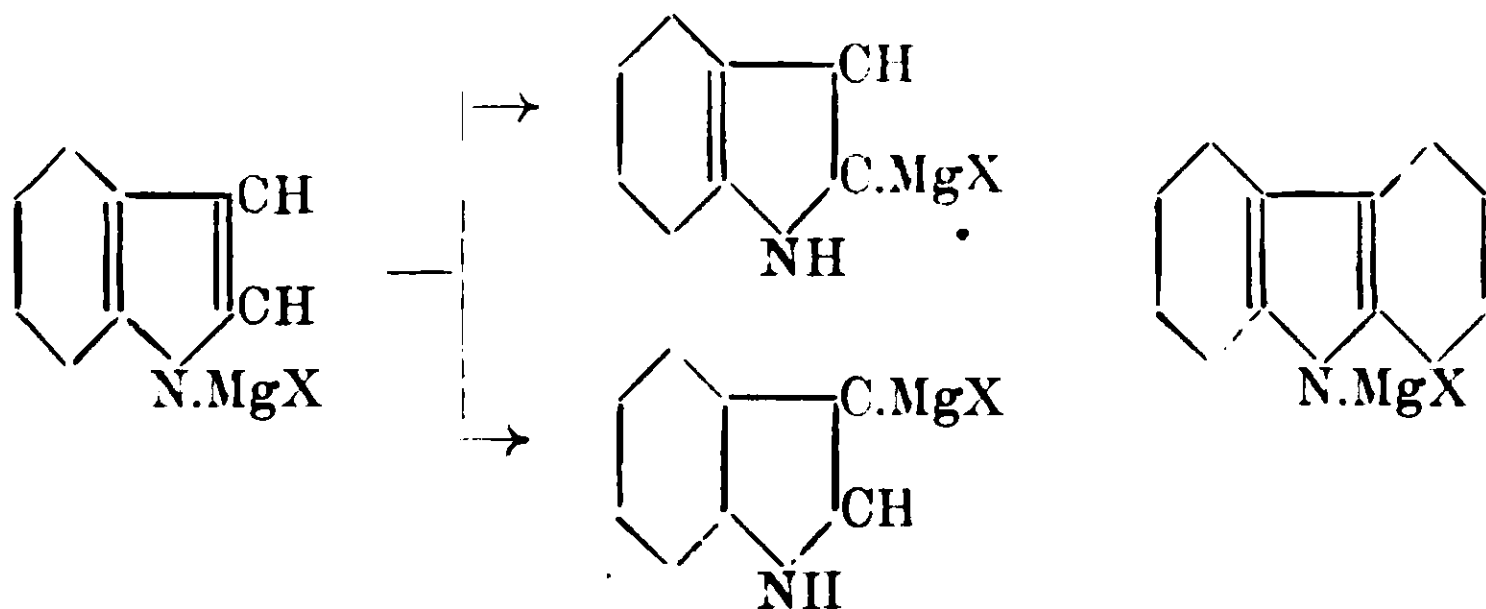
Nota di BERNARDO ODDO

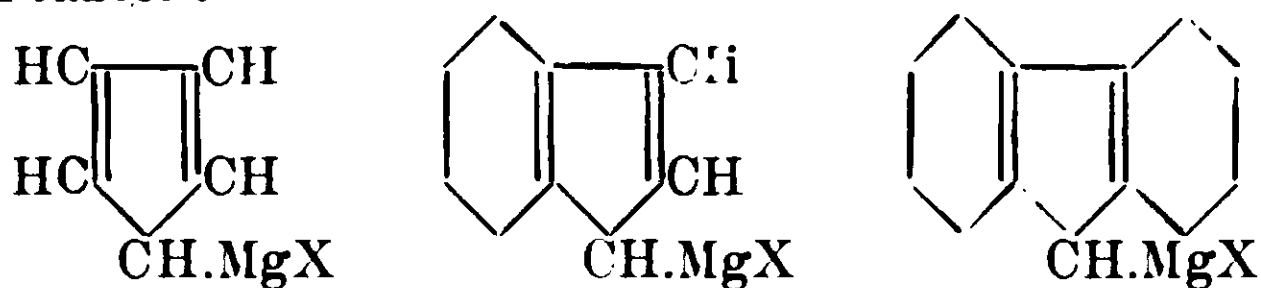
Continuando ad occuparmi di nuove reazioni del magnesilpirrolo (alogeno-magnesio-pirrolo), ho avuto occasione di notare che lo si può ottenere con molto risparmio di tempo rispetto a quello che richiede il vecchio metodo, mettendo in pratica una piccola modificazione.

Il metodo da me prima indicato nel 1909 [1] consiste nel fare agire, a poco, a poco, il pirrolo su del magnesiletano, C_2H_5MgX, in soluzione in etere anidro; in questo modo in seguito a sviluppo dell'idrocarburo grasso, si arriva al magnesilpirrolo che ho considerato, praticamente, come contenente il gruppo-MgX fissato nella posizione -α- del pirrolo, senza escludere tuttavia che possa emigrare, come del resto ho pure dimostrato, anche in -β- [2]:

```
HC ═══ CH                 HC ═══ C.MgX
 ║      ║         →        ║      ║
HC      C.MgX             HC      CH
  \    /                    \    /
   NH                         NH
```

In modo identico ho operato per ottenere i magnesilderivati dell'indolo, del carbazolo:

(1) Gazz. chim. ital. *39*, I, 649, (1909).
(2) Gazz. Chim. Ital. *42*, II, 244 (1912): 43, II, 504 (1913).

CH CH N.MgX → CH C.MgX NH · → C.MgX CH NH ; N.MgX

e di altri corpi ancora (scatolo, metilchetolo. difenil-ammina); e lo stesso Grignard si avvalse in seguito (1911) dello stesso metodo per arrivare ai magnesilderivati del ciclopentadiene, dell'indene e del fluorene [1] dei quali è nota l'analogia di struttura col pirrolo, indolo e carbazolo:

HC CH HC CH CH.MgX ; CH CH CH.MgX ; CH.MgX

ed il carattere d'acido debole del loro gruppo metenico $=CH_2$ (Markwald, 1895).

Operando però nel modo suddetto si richiede la preparazione preliminare del C_2H_5MgX, ciò che conduce ad una perdita di tempo non trascurabile.

Fu per questo fatto che volli provare se fosse possibile di ottenere il prodotto finale in una unica operazione, mettendo ciò assieme il pirrolo, l'alogeno alchile ed il magnesio, il tutto in presenza di etere anidro. Le previsioni mi vennero subito avvalorate dall'esperienza, e non solo per il pirrolo, ma anche per l'indolo, il metilchetolo, lo scatolo ed il carbazolo che volli pure esperimentare.

La reazione si inizia subito vivamente e mentre si sviluppa l'idrocarburo corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato, si nota la scomparsa del magnesio e la formazione del nuovo magnesilderivato, completandosi in non più di mezz'ora.

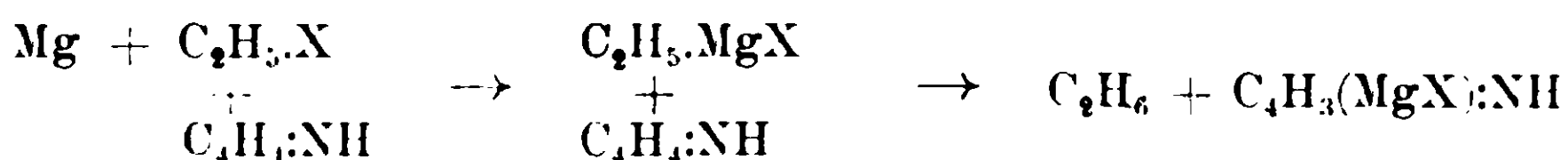
Ciò avviene pure facilmente anche col carbazolo, che è molto poco solubile in etere e senza che vi sia bisogno di aumentare la quantità ordinaria di solvente; basta che il prodotto si disciolga appena nell'etere perchè la reazione s'inizii e si completi in breve.

Volendo impiegare forti quantità di composto eterociclico, affin-

(1) Bulletin, IX, 333 (1911)

chè la reazione non diventi troppo violenta, è sufficiente non aggiungere tutto in una volta l'ioduro alcoolico, assieme agli altri prodotti, nel pallone dove la reazione deve compiersi. Si comincia col metterne solo circa otto gr., si aspetta che esso si consumi o quasi, come ci si può accorgersene facilmente dallo sviluppo gassoso che provoca, e poi, servendosi di un imbuto a rubinetto (connesso al pallone per mezzo di un tappo, per il quale passa pure un refrigerante ascendente) si fa cadere a piccole porzioni il rimanente ioduro alcoolico.

Evidentemente però anche con questo metodo la reazione si compie in due tempi; si ha cioè prima la formazione del comune magnesiaco e poi quella del magnesilcomposto del prodotto eterociclico; così col pirrolo si ha:

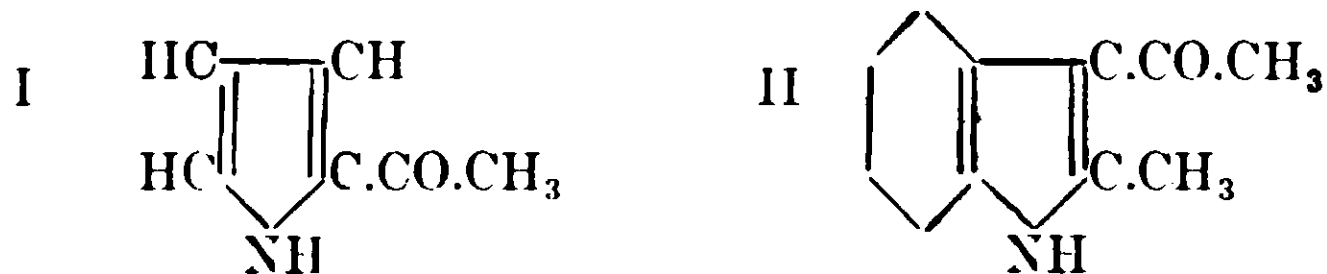
$$Mg + C_2H_5.X + C_4H_4:NH \rightarrow C_2H_5.MgX + C_4H_4:NH \rightarrow C_2H_6 + C_4H_3(MgX):NH$$

Per quanto la scomparsa di tutto il magnesio impiegato sia già un indice che la reazione non si sia potuta svolgere che nel senso suddetto, tuttavia ho voluto avere una conferma, provocando ulteriori reazioni dei magnesilderivati ottenuti.

Per quelli dell'indolo e dello scatolo, che per l'aspetto si presentano come gli altri da me già descritti in note precedenti, mi sono limitato a studiarvi l'azione dell'acqua. In questo modo, dopo le solite operazioni di estrazione e di distillazione a vapor d'acqua, riottenni sia l'indolo che lo scatolo inalterati.

Studiai invece l'azione del cloruro di acetile sul magnesilpirrolo e sul magnesilmetilchetolo, pur'essi di aspetto identico a quelli che ho ottenuti precedentemente col vecchio metodo.

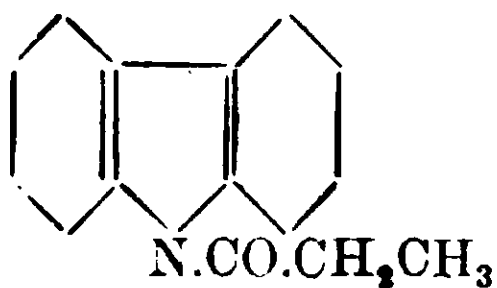
Col primo ottenni l'α-pirrilmetilchetone [I] a p. di fus. 90°; col secondo l'α-metil -β- acetilindolo [II] a p. di fus. 196°:

I: HC—CH / HC C.CO.CH$_3$ / NH

II: C.CO.CH$_3$ / C.CH$_3$ / NH

Le modalità delle due reazioni, come i processi di estrazione essendo gli stessi di quelli altra volta da me pubblicati [1], credo inutili ripeterli.

[1] Gazz. chim. ital. *40*, II, 353 (1910); 43, II, 190 (1913).

Sul magnesilcarbazolo infine vi ho studiato l'azione del cloruro di propionile ed ottenni l'n-propionilcarbazolo a p. di fus 90°.

N.CO.CH$_2$CH$_3$

prodotto non ancora conosciuto, che mi ha fornito un picrato a p. di fus 140°, e si lascia nitrare in soluzione acetica direttamente senza saponificarsi, dando un monotroderivato a p. di fus. 233°.

Impiegai per gr. 6 di carbazolo gr. 7 di ioduro di etile e gr. 1 di magnesio in nastri, che mescolai insieme aggiungendo dell'etere assoluto. Il carbazolo, come ho ricordato, è poco solubile in etere, e rimane quindi nella maggior parte indisciolto. Ciò però non impedisce che la reazione s'inizî dopo pochi secondi: si ha una viva effervescenza con sviluppo di gaz (etano) l'etere ricade, ed il carbazolo, dopo dopo tempo, si è tutto trasformato in un olio pesante. A fare scomparire le ultime tracce di magnesio basta riscaldare a b. m. per un quarto d'ora.

Ottenuto in questo modo il derivato magnesiaco vi ho fatto cadere, mediante un imbuto a rubinetto gr. 4,5 di cloruro di propionile, distillato al momento e diluito con etere anidro.

La reazione avviene vivamente: si forma dapprima un olio, di aspetto diverso di quello del magnesilcarbazolo, e subito dopo si trasforma in una sostanza solida, gialla. Col riscaldamento a b. m. a ricadere, per circa mezz'ora la reazione è completata.

Si tratta in seguito con ghiaccio, si neutralizza, e siccome il propionilcarbazolo è poco solubile in etere rimane in parte sotto forma di polvere fra i due strati di liquidi che si formano: l'acquoso e l'etereo, che vengono per ciò separati e filtrati. Esaurendo le acque con altro etere e poi concentrando tutta la parte eterea si ottiene altro propionilcarbazolo.

Per purificarlo si cristallizza dall'etere di petrolio in presenza di poca ligroina. Dopo due o tre cristallizzazioni si ottiene in piccoli aghi bianchi, che si depositano a ciuffetti sulle pareti del cristallizzatore a p. di fus 90°. Rendimento del 92 % sul carbazolo impiegato.

Sostanza impiegata gr. 0,2497: CO_2 gr. 0,7405; H_2O gr. 0,1352.

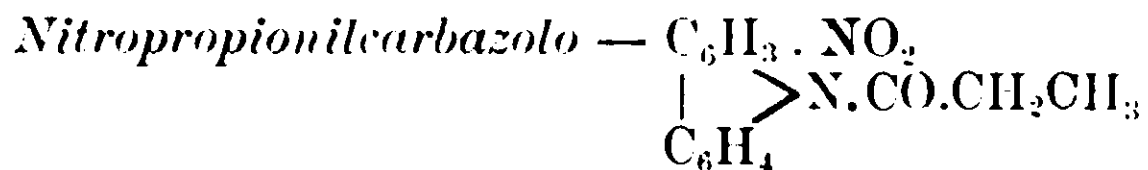
Calcolato per $C_{15}H_{13}ON$: C 80,67; H 5,87; trovato %: C 80,87; H 6,02.

Il propionilcarbazolo si scioglie facilmente in benzolo; è solubile, specialmente a caldo in alcool, etere etilico, ligroina; poco in etere di petrolio. Bollito con una soluzione idroalcoolica di KOH al 25 % si scinde in carbazolo ed acido propionico. In acido solforico concentrato vi si discioglie impartendo colorazione gialla.

Picrato. — Aggiungendo ad una soluzione di acido picrico in benzolo saturata a circa 50°, la quantità stechiometrica di propionilcarbazolo in polvere si ha prima soluzione e subito dopo un precipitato. Riscaldando in seguito all'ebollizione, si ottiene di nuovo soluzione, che filtrata dà, per raffreddamento, degli aghi a base prismatica, riuniti a ciuffo e colorati in rosso aranciato. P. di fus. 140°. Sono poco solubili in etere di petrolio; di più in ligroina; facilmente solubili in alcool e in benzolo. Cristallizzato da un miscuglio di ligroina e benzolo mantiene lo stesso punto di fusione.

Sostanza impiegata gr. 0,2491: N cc. 27,60 a 19° e 758 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{15}H_{13}ON + C_6H_2(NO_2)_3OH$: N 12,39; Trovato %: N 12,70.

Nitropropionilcarbazolo — $\begin{matrix} C_6H_3 . NO_2 \\ | \quad > N.CO.CH_2CH_3 \\ C_6H_4 \end{matrix}$

Gr. 1 di propionilcarbazolo, disciolto a debole calore in gr. 8 di acido acetico glaciale, venne aggiunto, a poco a poco, di gr. 3 di HNO_3 (d=1,46), il quale colorò la soluzione in rosso intenso. Riscaldando in seguito il liquido a b. m. per alcuni minuti, si separò una massa densa che venne messa ad asciugare su mattone poroso. Cristallizzata più volte dal toluene si ebbe bianca, untuosa ai tatto a p. di fus. 233°. Guardata al microscopio si presenta in aghi prismatici.

Sostanza impieg. gr. 0,1706: N cc. 16,00 a 18° e 759 mm.

Calcolato per $C_{15}H_{12}O_3N_2$: N 10,45. Trovato %: N 10,83.

E' solubile in toluene, benzolo, ligroina, poco in alcool, molto poco in etere di petrolio.

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Solfati anidri ($CdSO_4$ con Li_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4).

Nota VII di G. CALCAGNI e D. MAROTTA.

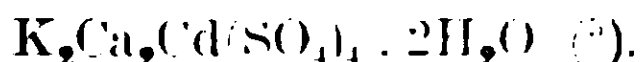
Il solfato di cadmio forma i seguenti sali doppi con i solfati alcalini:

$CdSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$, in cristalli monoclini stabili all'aria, che perdono acqua, ammoniaca e acido solforico innalzando la temperatura, fu preparato da Schiff e Hauer; questi ottenne anche, in piccoli cristalli, $CdSO_4 . Na_2SO_4 . 2H_2O$ [1].

$CdSO_4 . Cs_2SO_4 . 6H_2O$ ottenne L. E. Tutton in cristalli monoclini da soluzioni equimolecolari dei componenti. L'identico sale con Rb_2SO_4 fu ottenuto in modo simile da A. E. Tutton [2].

Il solfato di potassio con il solfato di cadmio dà sali doppi con numero diverso di molecole di H_2O di cristallizzazione: con $1\,^1/_2$ H_2O von Hauer [3] ottenne in cristalli monoclini e in cristalli triclini $CdSO_4 . K_2SO_4 . 2H_2O$ e $CdSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$; inoltre da Wyrouboff [4] è menzionato un solfato doppio di K e Cd con $4H_2O$.

Il solfato di cadmio forma infine solfati doppi anche con $MgSO_4$ con 6 e $14H_2O$: con $CaSO_4$ forma la cadmio-polialite

$$K_2Ca_2Cd(SO_4)_4 . 2H_2O \quad (^5).$$

Il solfato di cadmio si trova idrato con 1, $^4/_3$, $^5/_2$, $^8/_3$, 3, 4, $7H_2O$; anidro cristallizza in prismi ortorombici.

Il punto di fusione di $CdSO_4$ fu determinato da Ruff e Plato e fu trovato a 1000° [6]. Anche noi abbiamo trovato la stessa temperatura pel punto di fusione; ma a 820°, sulle curve di riscaldamento e di raffreddamento, che di $CdSO_4$ abbiamo descritte, si osserva un effetto termico molto più notevole di quello corrispondente al punto di fusione (il quale è molto tenue).

Questo secondo arresto della caduta della temperatura è dovuto necessariamente ad una trasformazione del $CdSO_4$; esso si osserva anche in alcuni miscugli più ricchi in $CdSO_4$, ma a temperatura sempre più bassa. Poco al disopra di 1000° si decompone rapidamente.

(1) Wien. Akad. Ber. *15*, 23.
(2) Zeit. f. Kryst., *21*, 557 e 559 (1893).
(3) Pogg., *138*, 176.
(4) Zeit. f. Kryst., *22*, 192 (1894).
(5) J. D'Ans Ber. d. d. ch. Gesel., *41*, 1777 (1908).
(6) Ber. d. d. ch. Gesell., *36*, 2357 (1903).

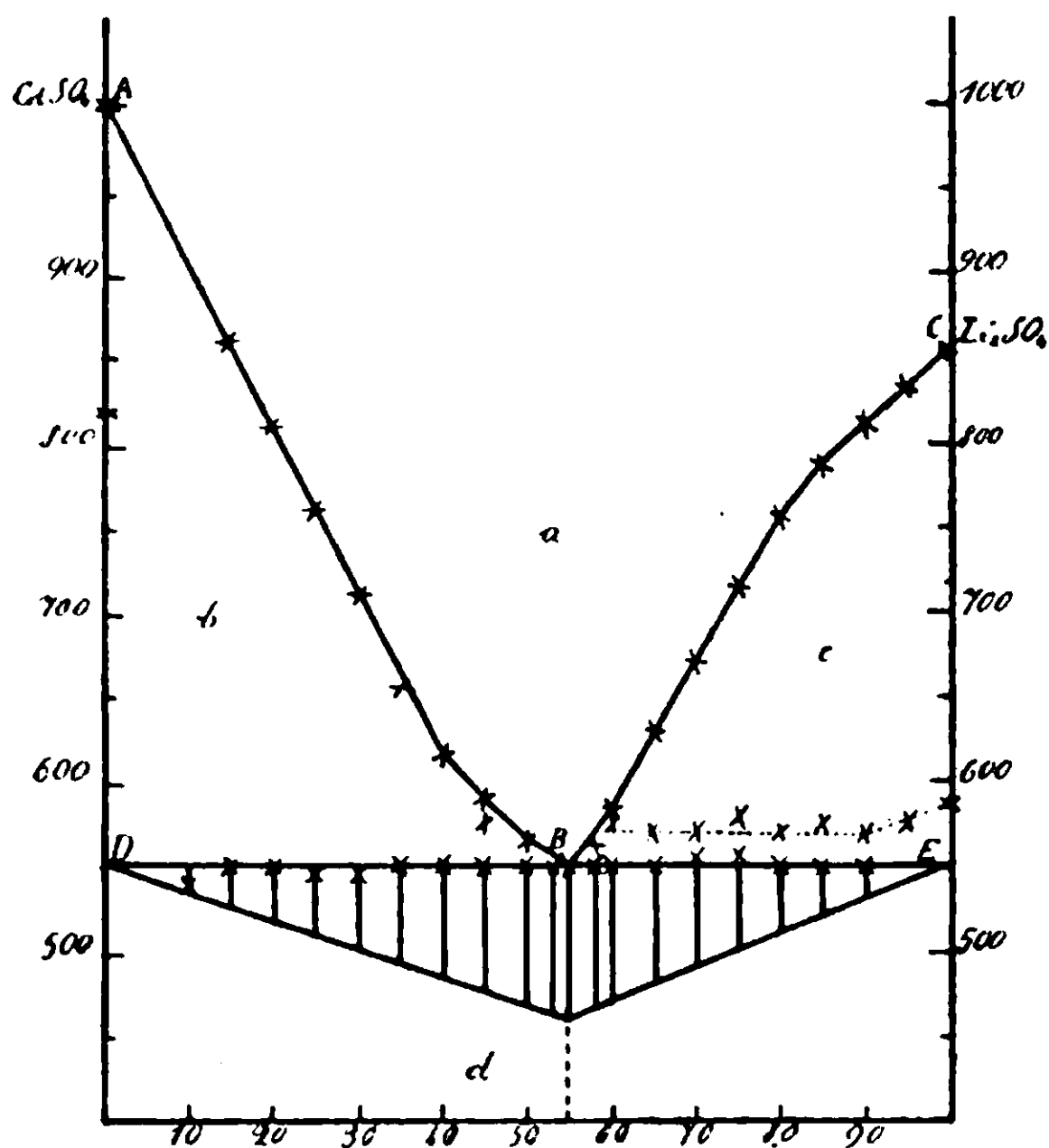
Il solfato di cadmio si comporta con i solfati di sodio e di potassio come il solfato di magnesio, formando perfino gli stessi composti; del resto il Cd nel sistema periodico è proprio sotto Mg, il che indica che le sue proprietà sono più analoghe a quelle di questo elemento che non a quelle degli altri elementi del secondo gruppo.

Gli apparecchi adoperati, le condizioni sperimentali e le norme osservate sono identiche a quelle indicate nei precedenti lavori.

Sistema $CdSO_4$ - Li_2SO_4.

I risultati sono raccolti nella tabella I e diagramma fig. 1.

TABELLA I.

Li_2SO_4 % in peso	$CdSO_4$ % in peso	Mol. % Li_2SO_4	Mol. % $CdSO_4$	Temperat. iniziale di cristallizz.	Temper. eutettica	Temp. di trasformaz. dei due componenti e loro miscele
100	0	100,00	0	856°	—	585°
95	5	97,29	2,71	832	—	575
90	10	94,46	5,54	811	551	570
85	15	91,30	8,70	786	551	575
80	20	88,34	11,66	756	551	570
75	25	85,14	14,96	716	556	580
70	30	81,54	18,46	671	556	570
65	35	77,85	22,15	631	551	570
60	40	73,96	26,04	586	551	575
58	42	72,31	27,66	563	551	—
55	45	69,88	30,12	—	551	—
53	47	68,10	31,90	—	551	—
50	50	65,41	34 56	566	551	—
45	55	60,76	29,24	591	551	575
40	60	55,80	44,20	616	551	—
35	65	50,49	49,51	656	551	—
30	70	44,80	55,20	711	546	—
25	75	38,70	61,30	761	546	—
20	80	32,13	67,87	811	551	—
15	85	24,77	75,23	861	551	—
10	90	17,40	82,60	—	541	—
0	100	0	100,00	1000	—	820

Il solfato di litio con quello di cadmio si comporta come con gli altri solfati di metalli bivalenti finora descritti. La curva di fusione di questo sistema ABC è semplicissima; essa consta di due rami discendenti dai punti di fusione dei componenti, che si tagliano nel punto eutettico alla concentrazione di 55 % Li_2SO_4 e 45 % $CdSO_4$.

La temperatura eutettica, 551°, che comparisce in tutti i miscugli con notevolissime fermate, è al disotto di quella di trasformazione, i cui punti nella figura sono riuniti da una tratteggiata. Le durate delle fermate sono in generale funzione lineare della concentrazione; in alcune curve non si è potuto osservare la lunghezza dell'arresto per la vicinanza degli effetti termici.

Quindi il diagramma risulta diviso nel seguente modo:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea.

b) » d'equilibrio tra fase liquida omogenea e $CdSO_4$ primario.

c) Campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e Li_2SO_4 primario.

d) Campo d'esistenza della fase solida β-$CdSO_4$ + β-Na_2SO_4.

Sistema $CdSO_4 — Na_2SO_4$.

I risultati sono raccolti nella tabella II e nel diagramma fig. 2.

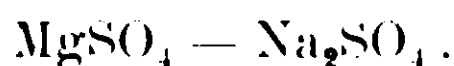
TABELLA II.

Na_2SO_4 % in peso	$CdSO_4$ % in peso	Mol. % Na_2SO_4	Mol. % $CdSO_4$	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Temp. di decomposizione delle soluz. solide	Temp. formazione di $CdSO_4.3Na_2SO_4$	Temp. formazione di $CdSO_4.Na_2SO_4$	Temp. trasformazione di $CdSO_4.Na_2SO_4$	Temp. formazione di $3CdSO_4.Na_2SO_4$	Temp. trasformazione di $3CdSO_4.Na_2SO_4$	Temp. trasf. dei due comp. o loro miscele
100	0	100,00	0	887°	—	—	—	—	—	—	—	235
95	5	96,54	3,46	897	—	266°	—	—	—	—	—	224
90	10	92,96	7,04	896	—	—	—	—	—	—	—	—
87	13	90,78	9,22	894	—	346	—		—	—	—	224
85	15	89,27	10,73	895	—	371	—	—	—	—	—	—
82	18	86,99	13,01	893	—	—	346°	—	—	—	—	—
80	20	85,45	14,55	891	—	—	351	—	—	—	—	—
75	25	81,48	18,52	876	—	421	351	—	—	—	—	224
70	30	77,39	22,61	861	—	466	361	—	—	—	—	224
67,16	32,84	74,99	25,01	851	—	491	351	—	—	—	—	219
65	55	73,11	26,86	846	—	501	346	—	—	—	—	—
60	10	68,75	31 25	8'6	—	541	361	—	—	—	—	—
55	45	64,19	35,81	796	—	581	—	536°	—	—	—	—
50	50	59,46	10,54	766	—	611		536	416°	—	—	224
45	55	51,55	45,45	731	—	—	—	536	466	—	—	—
40	60	19,43	50,57	696	681	—	—	551	496	—	—	224
37	63	46,28	53,72	—	681	—	—	551	491	—	—	—
35	65	41,12	53 88	686	681	—	—	551	491	—	—	—
32	68	40,83	59,17	716	681	—	—	551	496	—	—	—
30	70	38,60	61,40	726	686	—	—	—	500	—	—	—
28	72	36,32	63,68	736	676	—	—	541	496	—	—	—
25	75	32,83	67,17	736	—		—	—	481	—	—	—
23	77	30,47	69,53	746	—	—	—	—	—	—	456°	224
21	79	28,05	71,95	—	—	—	—	—	—	741°	446	—
20	80	26,83	73,17	786	—	—	—	—	—	746	456	—
19	81	25,59	74,41	796	—	—	—	—	—	746	461	—
17	83	23,11	76,89	816	—	—	—	—	—	736	456	—
15	85	20,56	79,41	—	—	—	—	—	—	746	416	—
10	90	14,00	86,00	886	—	—	—	—	—	741	436	—
0	100	0	100,00	1000	—	—	—	—	—	—	—	820

Le reazioni che si svolgono in questo sistema tra i due componenti allo stato solido sono molte complicate e numerose; a questo si aggiunga la circostanza sfavorevole della tenuità degli effetti termici, e ci si potrà facilmente persuadere delle difficoltà incontrate nella descrizione del corrispondente diagramma.

Le Chatelier [1] ha descritto questo sistema, ma di esso ha dato soltanto la curva di fusione, che presenta un massimo a $^2/_3$ dell'ascissa, cioè corrispondente al composto $2CdSO_4 . NaSO_4$. Esso differisce perciò completamente da quello dato da noi.

La curva di fusione ABDGH presenta un massimo, un minimo e un gomito. Il massimo apparisce nel campo delle soluzioni solide alla concentrazione di circa 95 % Na_2SO_4; esso non corrisponde ad alcun composto, come abbiamo già fatto notare in precedenti casi simili. Il limite del campo dei cristalli misti è dato dalla concentrazione 41 % ca. Na_2SO_4, la quale forma un eutettico col composto

$3CdSO_4 . Na_2SO_4$, che si decompone al di sopra della temperatura di 746°. Nel punto D, a 681°, si trova l'eutettico che corrisponde alle concentrazioni di 37 % Na_2SO_4 e 63 % $CdSO_4$ e si estende fino al miscuglio corrispondente al gomito. Dal punto D la curva risale, e alla concentrazione 23 % ca. Na_2SO_4 e alla temperatura di 746° presenta un gomito. I miscugli successivi non presentano la fermata eutettica, ma tutti una fermata quasi alla stessa temperatura, e la durata di queste fermate presenta un massimo alle concentrazioni 18,52 % Na_2SO_4 e 81 48 % $CdSO_4$. Questo dimostra in modo indiscutibile l'esistenza del composto $3CdSO_4 . Na_2SO_4$. Come prova indiretta della sua formazione può servire il fatto che nel sistema

$$MgSO_4 - Na_2SO_4 .$$

descritto da A. S. Ginsberg [2], si forma nelle stesse condizioni il composto dello stesso tipo: $3MgSO_4 . Na_2SO_4$.

Dal punto B parte l'ultimo tratto rettilineo della curva di fusione, in cui si separa primario $CdSO_4$ puro.

Lungo la curva FILNO si decompongono le soluzioni solide con formazione di altri composti e della modificazione β di Na_2SO_4.

Tra le concentrazioni 23 % e 59 % circa Na_2SO_4, alla temperatura di 551° si trova una serie di punti di fermata riuniti sulla linea JI. Lungo FI si separa il sale $3CdSO_4 . Na_2SO_4$, ma alla temperatura di quasi 551° la soluzione solida I reagisce col suddetto composto formando l'altro sale $CdSO_4 . Na_2SO_4$, tipo glauberite. La prova diretta della sua esistenza è fornita dal fatto che la massima fermata a questa temperatura l'ha la massa fusa con 40 % Na_2SO_4 e 60 % $CdSO_4$; le percentuali corrispondenti al composto sono 40,54 % Na_2SO_4 e 59,46 % $CdSO_4$. Inoltre, a temper. un poco più bassa, verso 496°, si trova un'altra serie di punti di fermata, alcuni dei quali si scostano molto da questa temperatura; essi, pur non mostrando una grande regolarità nelle durate degli effetti termici, presentano un massimo alla stessa concentrazione suindicata. Questo fatto ci induce ad ammettere che il composto $CdSO_4 . Na_2SO_4$ passi in una modificazione β; ciò costituisce una seconda prova diretta della sua esistenza. Come prova indiretta può servire il fatto che esso è un tipo di composto, glauberite, frequente e ben determinato.

A temperatura di poco inferiore, di circa 40°, si trova tra 23 %

(2) Zeit. f. anorg. Ch., *61*, 122.

e 0 % Na_2SO_4 un'altra serie di punti sulla retta PQ, che deve necessariamente corrispondere ad una modificazione β del composto $3CdSO_4 . Na_2SO_4$; il che conferma anche la sua esistenza. Siamo arrivati a questa conclusione, cioè ad ammettere una trasformazione di quest'ultimo composto, non solo per il salto brusco di temperatura (da 496° a 456°), ma anche perchè la massima fermata alla temperatura di 456° ca. si è osservata nei miscugli vicini alla concentrazione del composto.

Tra le concentrazioni 59 % e 86 % Na_2SO_4 si osserva un'altra serie di punti di fermata alla temperatura di 351° ca., con un massimo di durata nella massa fusa 67,16 % Na_2SO_4 e 32,84 % $CdSO_4$, percentuali che corrispondono al composto, tipo vanthoffite, $CdSO_4 . 3Na_2SO_4$. È inutile ripetere qui ciò che su questo frequente tipo di composto si è detto nei lavori precedenti, per dimostrare la sua esistenza.

Lungo la LN le soluzioni solide si decompongono con separazione di quest'ultimo composto fino alla trasformazione di Na_2SO_4.

Da quanto si è detto, si conclude che il diagramma risulta delle seguenti parti:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;

b) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e $CdSO_4$ primario;

c) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e soluzioni solide;

d) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e il composto $3CdSO_4 . Na_2SO_4$;

e) campo d'equilibrio tra soluzioni solide *c* e $3CdSO_4 . Na_2SO_4$;

f) campo di contemporanea esistenza di $3CdSO_4 . Na_2SO_4$ e $CdSO_4$ solidi;

g) campo d'equilibrio tra soluzioni solide *c* e il composto $CdSO_4 . Na_2SO_4$;

h) campo di contemporanea esistenza delle modificazioni β di $CdSO_4 . Na_2SO_4$ e di $3CdSO_4 . Na_2SO_4$;

i) campo d'equilibrio tra soluzioni solide *c* e $CdSO_4 . 3Na_2SO_4$;

k) campo di contemporanea esistenza delle modificazioni β di $CdSO_4 . Na_2SO_4$ e di $CdSO_4 . 3Na_2SO_4$;

l) campo di contemporanea esistenza della modificazione β di $3CdSO_4 . Na_2SO_4$ e di $CdSO_4$;

m) campo di contemporanea esistenza dei composti e dei due componenti nelle modificazioni β.

Sistema $CdSO_4$ — K_2SO_4.

I risultati sono raccolti nella tabella III e nel diagramma fig. 3.

TABELLA III.

K_2SO_4 % in peso	$CdSO_4$ % in peso	Molecole % K_2SO_4	Molecole % $CdSO_4$	Temperature iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Temper. di formazione di $2CdSO_4.K_2SO_4$	Temper. di formazione di $3CdSO_4.K_2SO_4$	Temper. di decomposizione delle soluzioni solide	Temp. di traform. dei due componenti
100	0	100,00	0	1066°	—	—	—	—	590°
95	5	95,79	4,21	1053	—	—	—	553°	513
90	10	91,50	8,50	1034	—	—	—	—	528
85	15	87.15	12,85	1013	—	—	—	—	528
80	20	82,75	17,25	983	—	—	—	—	523
75	25	78,20	21 80	945	—	—	—	—	523
71,5	28,5	75,00	25,00	908	—	—	—	—	526
70	30	73.61	26,39	903	—	—	—	598	528
65	35	68,95	31,05	848	—	—	—	628	523
60	40	64,20	35,80	788	640°	—	—	—	528
55	45	59,38	40,62	713	653	—	—	—	508
52	48	56,44	43,56	?	653	—	—	—	513
50	50	54,16	45,54		853	—	—	—	523
48	52	52 47	47,53	663	—	—	—		533
45	55	49,50	50,50	673	658	—	—	—	523
42	58	46,41	53,59	693	653	—	—	—	523
40	60	41,35	55,65	713	613	—	—	—	533
35	65	39,17	68,83	753	648	—	—	—	—
32	68	36,00	64,00	763	—	—	—	—	523
30	70	33,88	66,12	788	—	763°	—	—	—
28	72	31.74	68,26	788	—	763	—	—	—
25	75	28,54	71,46	803		753	—	—	—
22	78	25,23	74,77	813	—	—	—	—	—
20	80	23,02	76,98	823	—	—	813°	—	—
18	82	20,79	79,21	833	—	—	813	—	—
15	85	17,42	82,58	863	—	—	813	—	—
10?	90	11,71	88,29	933	—	—	788	—	—
5?	95	5,92	94,08	973	—	—	788	—	—
0	100	0	100,00	1000	—	—	—	—	820

Questo sistema, per quanto più semplice del precedente, ha offerto notevoli difficoltà nell'interpretazione dei fenomeni presentatisi e nella descrizione delle curve.

La curva di fusione ABDFG presenta un minimo e due gomiti, sulla cui esistenza non vi è alcun dubbio. Il campo d'esistenza delle soluzioni solide si estende fino alla concentrazione di ca. 61 % K_2SO_4, il quale miscuglio forma un eutettico con il composto $2CdSO_4 . K_2SO$. L'eutettico F si trova alla concentrazione di 50 % di ciascun componente e alla temperatura di 653°; esso si estende da 61 % a 32 % K_2SO_4. Da F la curva di fusione risale regolarmente fino al 32 % K_2SO_4 dove presenta un primo gomito alla temp. di 763°. I miscugli successivi hanno tutti una sola e notevole fermata alla temp. di 763° oltre il punto di cristallizzazione iniziale. Questo fatto e le altre circostanze, che non comparisce più l'eutettico a 653° e che la massima fermata a 763° è data da miscugli intorno al composto $2CdSO_4 . K_2SO_4$ le cui percentuali dei componenti sono 29,48% K_2SO_4 e 70,52% $CdSO_4$, ci inducono ad ammettere che esso si formi al disotto di questa temperatura. Il suo campo d'esistenza limitato ha reso difficile la sua determinazione; ma sulla sua formazione si esclude ogni dubbio,

appunto perchè le poche miscele ripetute più volte hanno costantemente dato gli stessi effetti termici. Come prova indiretta può servire la frequenza di questo tipo di composto, tipo Langbeinite, da noi in altri casi riscontrato e da Mallet preparato con molti metalli bivalenti. La sua formazione conferma ancora una volta l'analogia tra Cd e Mg.

Dal punto D la curva sale fino in B, dove presenta un altro gomito alla temp. di 813° e alla concentrazione di 22 % K_2SO_4. I miscugli successivi fino al $CdSO_4$ puro, che hanno i primi punti di cristallizzazione sull'ultimo tratto rettilineo AB, presentano soltanto un notevolissimo punto di fermata a 813°. È vero che si è nelle vicinanze del punto di trasformazione di $CdSO_4$, ma l'effetto termico è troppo forte, perchè si possa confondere con esso; inoltre alcuni miscugli come per es. il 32 % K_2SO_4, a questa temperatura subiscono perfino un sopraraffreddamento. Le curve di raffreddamento, d'altra parte, che non presentano più il punto di fermata a 763° nè altro fenomeno, scendono in modo molto regolare; è quindi evidente che debba svolgersi una reazione più complessa.

Poichè la massima fermata la presenta proprio la massa fusa con 32 % K_2SO_4, si deve concludere che si formi il composto $3CdSO_4 . K_2SO_4$. Composti di questo tipo con K_2SO_4 finora, pare non siano stati preparati, e per questa circostanza si sarebbe desiderato anche da noi una conferma della sua formazione con un esame microscopico; ma la mancanza di mezzi per eseguirlo ce lo ha impedito. In ogni modo, per via termica la sua esistenza è indiscutibile. Come prova indiretta può servire l'esistenza di composti identici con Na_2SO_4 e la considerazione che il rapporto tra i componenti è poco diverso da quello della Langbeinite.

I miscugli con 5 % e 10 % K_2SO_4 non hanno presentati effetti termici molto regolari; ma questo si deve ad una loro parziale decomposizione durante il riscaldamento.

Per proseguire la descrizione del diagramma, lungo la KIL si decompongono le soluzioni solide e al disotto di MN si trova la modificazione β di K_2SO_4.

Da quanto precede il diagramma risulta così diviso:

a) campo d'esistenza della fase liquida omogenea;

b) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e $CdSO_4$ primario;

c) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e soluzioni solide *c*;

d) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e il composto $3CdSO_4 . K_2SO_4$;

e) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e il composto $2CdSO_4 . K_2SO_4$;

f) campo di contemporanea esistenza di $3CdSO_4 . K_2SO_4$ e β-$CdSO_4$ solidi;

g) campo di contemporanea esistenza di $3CdSO_4 . K_2SO_4$ e $2CdSO_4 . K_2SO_4$;

h) campo d'equilibrio tra soluzioni solide *c* e $2CdSO_4 . K_2SO_4$;

i) campo d'esistenza dei composti e dei componenti nelle modificazioni β;

k) campo d'equilibrio tra soluzione solida *c* e β-K_2SO_4.

Concludendo: $CdSO_4$ con Li_2SO_4 non forma nessun composto; con Na_2SO_4 forma tre composti, come $MgSO_4$: $3CdSO_4 . Na_2SO_4$, $CdSO_4 . Na_2SO_4$, $CdSO_4 . 3Na_2SO_4$ finora sconosciuti; con K_2SO_4 forma due composti, anch'essi finora sconosciuti: $3CdSO_4 . K_2SO_4$ e $2CdSO_4 . K_2SO_4$.

Roma. — Laboratorio Chimico della Sanità.

Contributo alla conoscenza del gesso dal punto di vista tecnico [1]

Nota di G. GALLO.

Dopo le importanti ricerche di Le Chatelier [2] sulla presa del gesso, la letteratura su questo materiale da costruzione, largamente impiegato in particolar modo in Francia, è andata ogni anno aumentando, senza però che alcune questioni fondamentali riguardanti specialmente la cottura, ed i saggi di resistenza siano state risolte in modo esauriente; e ciò non soltanto perchè su alcune di tali questioni si è, da alcuni esperimentatori sorvolato senz'altro, ma anche

(1) Riassunto del lavoro originale pubblicato negli Annali della Società degli Ingegneri ed Architetti Italiani, anno XXVII, n. 21 e 22.

(2) Recherches exper. sur la costitution des mortiers hydrauliques Paris - 1887.

perchè i risultati di diversi altri, per insufficienza di prove e di saggi analitici, sono spesso fra loro completamente discordi, ragione per cui all'ultimo Congresso di Copenaghen nel 1909 dell'*Associazione internazionale per le prove sui materiali da costruzioni*, i sigg. Gary e Feret relatori del problema n. 40, inerente al gesso, riferivano che « quant à présent, l'étude du piâtre et de ses mèthodes d'essai, n'est pas encore assez avancé pour qu'on puisse entreprendre utilement de réglementer ces dernières » ed aggiungevano: « Peut être quand on connaîtra mieux les proprietés, physiques et chimiques du sulfate de chaux a ses differents états, anhydres et hydrates, trouvera-t-on dans l'étude microscopique et chimiques des plâtres, un moyen d'investigation plus sûr et plus précis » ([1]). Allo scopo di portare quindi un contributo alla soluzione di questo problema, ho intrapreso una serie di ricerche che mi propongo di esporre nella presente memoria.

***

Cottura del gesso. — L'impiego del gesso si fonda sulla proprietà che possiede la selenite di perdere, mediante opportuno riscaldamento, una parte dell'acqua di cristallizzazione, acqua che il materiale cotto può quindi, in condizioni convenienti, riassorbire per fare presa.

Lo studio sperimentale da me intrapreso sul gesso aveva principalmente lo scopo di stabilire quale era veramente la temperatura alla quale il gesso incomincia a perdere il suo valore dal punto di vista tecnico, per dar luogo in parte o in tutto ad un materiale inerte incapace di far presa con acqua, e che viene designato comunemente col nome di *gesso morto*.

Anzitutto ho cercato di portare una conferma sperimentale agli studi di Van't Hoff ([2]), determinando la temperatura alla quale può avvenire la disidratazione del gesso in ambiente perfettamente secco. A tale scopo ho preparato del gesso purissimo, ottenuto mediante ripetute cristallizzazioni dal gesso precipitato, e contenente esattamente la quantità teorica di acqua, pari a 20,93 %. (Vedi tavola I fig. 1).

([1]) Communications de l'Association international pour l'essai de matériaux. Vienna, 4 agosto 1909 N. 11. Rap. X_{10}.

([2]) Van't Hoff, Armstrong ecc. « Gips und Anhydrit » Zeits. phys. chem. 1903, LXLV, p. 257.

Questo campione venne introdotto in un tubo ad U di vetro con tappi a smeriglio a perfetta tenuta, e quest'ultimo venne immerso quindi in bagno di glicerina, mantenuta a temperatura costante; attraverso il tubo si faceva passare una lenta corrente d'aria disseccata attraverso ad acido solforico concentrato, a cloruro di calcio fuso, ed a due tubi ad anidride fosforica; altri due tubi ad anidride fosforica ed un tubo a cloruro di calcio seguivano il tubo contenente il gesso. Per le pesate si chiudeva il tubo mediante un mezzo giro dei tappi a smeriglio. Il risultato dell'esperienza fu il seguente:

I.	Dopo 32	ore alla temp.	di	63°,5.	Perdita di acqua	%	= 0,66.
II.	« 28	» »	»	72°.	»	»	= 4,06.
III.	» 68	» »	»	72°.	»	»	= 19,76.
IV.	» 82	» »	»	72°.	»	»	= costante
V.	» 122	» »	»	72°.	»	»	= costante
VI.	» 48	» »	»	85°.	»	»	= costante
VII.	» 40	» »	»	100°.	»	»	= 20,93 %.

Il prodotto anidro rimasto nel tubo e che era stato riscaldato lentamente, sebbene per lungo tempo e a temperatura però molto bassa, impastato con acqua, faceva cattiva presa.

In seguito a questa esperienza, mi sono proposto di determinare, nelle condizioni nelle quali si compie industrialmente la cottura del gesso, al di sopra del limite studiato da Van't Hoff fra 0° e 110°, la temperatura alla quale ha luogo la disidratazione completa del gesso, disidratazione alla quale, secondo le opinioni generalmente ammesse, il gesso perde la sua proprietà di far presa.

Sono partito a tale scopo da un campione dello stesso gesso purissimo impiegato nella esperienza precedente e lo ho riscaldato in una semplice stufa ad aria per 4 ore alla temperatura, mantenuta sempre costante, di 145°. Mediante questo trattamento il gesso non conteneva più che il 0,3 % di H_2O; e ripetendo l'esperienza il risultato si mantenne pressochè costante; senonchè mi ha subito colpito il fatto che durante la pesata, il gesso così disidratato aumentava rapidamente di peso. Ho lasciato perciò esposto all'ambiente e proteggendolo solo dalla polvere, il crogiuolo contenente il gesso, pesandolo ad intervalli di tempo; ecco il risultato di questa esperienza:

Gesso puro cristallizzato: 20 = 4,0261
= 3,3546

0,6715 = gesso

Perdita teorica per la disidratazione completa = 0,1404 (peso = 3,4950).

Riscaldato il campione per 4 ore a 145° = 3,4930 = H_2O °|₀ = 0,3.

Ore 16,10 esposto il campione all'ambiente in camera asciutta alla temperatura media di 21° e protetto dalla polvere.

I. pesata dopo	5 minuti	= 3,4855	H_2O %₀		= 1,88	
II. »	» 30	»	= 4,765	»	»	= 3,48	
III. »	» 40	»	= 3,4735	»	»	= 4,05	
IV. »	» 1,10' ore		= 3,4670	»	»	= 5,27	! teorico per
V. »	» 2,50'	»	= 3,4532	»	»	= 6,90	($CaSO_4$ ½ H_2O): 6,2 °|₀ = 3,4261
VI. »	» 3,50'	»	= 3,4527	»	»	= 7,96	
Mattino seguente,	12	»	= 3,4530	»	»	= 7,98	
Dopo due giorni			= 3,4518	»	»	= 8,12	
Dopo cinque giorni			= 3,4526	»	»	= 7,95	

In essicc. per 12 ore sopra H_2SO_4 (D. 1,40) [1] = 3,4609 H_2O %₀ = 6,42%₀.

Lo stesso campione fu riscaldato per 20 minuti a 200°, e quindi esposto all'ambiente come sopra:

Minuti	0	I. pesata	= 3,4948	Acqua °|₀	— (teorico 3,4950)
»	5	II. »	= 3,4910	»	0,75.
Ore	4 ½	III. »	= 3,4537	»	7,40.
Mattina seguente		IV. »	= 3,4532	»	7,87.

Lo stesso campione venne riscaldato per 15 minuti a 250°. Si osserva che il gesso acquista una colorazione roseo-azzurro sporca.

[1] E' necessario impiegare H_2SO_4 di densità 1,40 (= 50 °|₀ di H_2SO_4) poichè la tensione di vapore dell'acqua in esso contenuta, devo essere superiore a quella dell'acqua del semidrato alla temperatura alla quale i due corpi si trovano. Infatti la tensione di vapore dell'acqua del semidrato a 20°, è = 6,24 mm. (Vau't Hoff. loc. cit. p. 288), e quella dell'acqua contenuta nell'acido solforico 50 °|₀ a 20° e = 6 25 mm. (Sorel. Zeitschr. f. Ang. Chem. 1889-272).

I. pesata dopo minuti 5 = 3.4950 Acqua % — (esposto all'ambiente come sopra).

II. pesata dopo ore	1,40′	= 3,4832	Acqua %	2,22.
III » » »	3.10′	= 3,4732	»	4,12.
IV. » » »	5,25′	= 3,4695	»	4,80.
V. » » »	15	= costante	»	»

Lo stesso campione venne portato al calore rosso per 10 minuti. Si nota che il colore è ritornato perfettamente bianco.

Minuti 0	I	pesata = 3.4950	Acqua %	— esposto all'ambiente
Ore 7	II	» = 3,4890	» »	1,13
Mattino seguente	III	» = »	» »	»

In base a questo saggio preliminare che fu qui riportato completo, ma di cui le varie operazioni si succedettero ad intervalli di tempo molto lunghi, ho compiuto le stesse determinazioni e ripetutamente sopra i seguenti altri campioni, e cioè:

I. Su una quantità più forte di gesso cristallizzato come il precedente.

II. Su un campione di CaSO $^1/_2$ H_2O puro, preparato mediante disitratazione del biidrato con HNO_3 di densità 1,40, secondo il metodo di Van't Hoff [1]. Questo materiale da me ottenuto era benissimo cristallizzato, come si può vedere nella Tavola I fig. 3, e conteneva 6.2 % di H_2O.

III. Sopra un campione di gesso cotto del commercio, il quale aveva la seguente composizione centesimale:

Per 100 =	$CaSO_4$	= 89.12
	$CaCO_3$	= 1,75
	$MgCO_3$	= 0,25
	Residuo insolubile	= 0.96
	H_2O	= 7,69
	Totale	= 99;77

E' questo il campione che ho impiegato poi successivamente in tutti i saggi di presa e di resistenza; la quantità dei singoli campioni fu di circa gr. 1,50. Riporto nella seguente tabella i risultati delle varie determinazioni, dove, per brevità, sono indicati sempli-

(1) Loc. cit. pag. 258,

cemente i percentuali di acqua contenuta nei singoli campioni, in corrispondenza dei tempi riportati nella prima colonna.

I campioni sono così distinti:

I. Gesso puro cristallizzato, $CaSO_4 . 2H_2O$ con 20,93 % di H_2O.

II. Semidrato cristallizzato puro: $CaSO_4$ $^1/_2$ H_2O con 6,2 % di H_2O.

III. Gesso da presa del commercio, con 7.69 % di H_2O.

Dopo ogni trattamento a caldo, i campioni vengono esposti all'ambiente in camera asciutta e bene riparati dalla polvere.

I. Trattamento.

Riscaldamento per 4 ore a 145°.

Tempo di esposizione all'ambiente	Num. delle pesate	Acqua % dei campioni I	II	III	Osservazioni
Minuti 0	1	0.32	0.21	0.15	
» 30	2	3.21	2.95	2.87	
Ore 1.15	3	4.32	3.21	3.52	
» 2	4	5.60	5.03	5.61	
» 2,20	5	6.38	5.70	6.05	
» 3	6	6.90	6.20	6.48	
» 4	7	7.10	6.22	7.16	
» 5	8	7.85	6.31	7.22	
Mattino seguente	9	7.95	6.35	7.53	
2 giorni	10	8.31	6.53	7.78	Giornata umida
3 giorni	11	7.80	6.38	7.42	Giornata secca
4 giorni	12	7.91	6.35	7.59	

II. Trattamento.

Riscaldamento degli stessi campioni per 12 ore a 165°.

Tempo	Num.	I	II	III
Minuti 0	1	0.14	0.13	0.15
» 30	2	2.34	2.15	2.01
Ore 3,00	3	5.80	4.75	3.91
» 7.00	4	7.51	6.20	7.05
Mattina seguente	5	7.53	6.72	7.22
2 giorni	6	7.60	6.53	7.35

III. Trattamento.

Gli stessi campioni furono riscaldati per 36 ore a 165°

Minuti 0	1	0.09	0.08	0.10	
Ore 1	2	4.25	3.72	3.45	
» 3	3	6.75	5.80	5.32	
» 7	4	7.00	5.91	5.48	
1 giorno	5	6.45	5.98	6.04	
2 giorni	6	7.31	6.02	6.35	Giornata secca
3 giorni	7	7.45	6.72	6.93	Giorn. un po' um.

Gli stessi campioni furono conservati per 12 ore sopra H_2SO_4 (D.1,40).

	Num. delle pesate	Acqua % dei campioni			Osservazioni
		I	II	III	
Dopo 12 ore	1	6.65	6.42	6.28	
» 14 »	2	6.24	6.24	5.98	
» 16 »	3	costante	costante	costante	

Gli stessi campioni furono infine esposti ancora all'ambiente:

1 giorno	1	7.94	7.05	7.36	
1 mese	2	8.21	7.13	7.58	
10 mesi	3	7.04	6.91	6.83	Giornate molto secche di estate

IV. Trattamento.

Gli stessi campioni furono riscaldati per 15 minuti a 200° e quindi esposti all'ambiente.

Zero minuti	1	nulla	nulla	nulla
1 ora	2	3.15	2.40	1.92
4 ore	3	5.90	5.39	3.85
10 ore	4	7.45	6.44	4.12
1 giorno	5	costante	costante	costante

V. Trattamento.

Gli stessi campioni furono riscaldati per 15 minuti a 225°
Si nota che tutti e tre acquistano colorazione rosea-azzurra sporca.

Zero minuti	1	nulla	nulla	nulla
3 ore	2	3.15	1.02	0.65
10 ore	3	3.81	2.10	1.60
1 giorno	4	costante	costante	costante

Per calcinazione per 10 minuti al calore rosso, tutti e tre i campioni riacquistarono la primitiva colorazione perfettamente bianca; esposti all'ambiente non assorbirono più che piccole quantità di acqua.

Importanti furono pure i risultati dei saggi fatti sopra due campioni di anidrite, di cui l'uno (I) fu preparato secondo il processo di Van't Hoff [1] (e cioè si tratta del gesso da presa con 5 p. il suo peso di acqua, si agita per qualche tempo (1 ora), si filtra ed i minutissimi aghi di biidrato rimasti sul filtro, si disidratano completamente a 100°, formando una polvere soffice leggera); l'altro campione (II) era costituito da parte del materiale di cui all'esperienza preliminare che era stato disidratato lentissimamente per 122 ore dal biidrato, ma che conteneva ancora l'1,17 % di H_2O.

I due campioni così preparati, furono esposti all'ambiente al riparo dalla polvere. I risultati sono riferiti nella seguente tabella:

Tempo di esposiz all'ambiente	Num. delle pesate	Acqua % dei camp.		Osservazioni
		I	II	
Minuti zero	1	0.21	1.17	
Minuti 15	2	1.95	1.98	
1 ora	3	4.12	2.23	
3 ore	4	5.95	2.56	
10 ore	5	7.85	costante	

Dopo avere conservato i campioni sopra H_2SO_4 ($D = 1,40$) per 12 ore si ebbe:

Zero minuti	6	5.93	1.72	

i campioni furono ancora esposti all'ambiente e ripesati ad intervalli di tempo.

1 mese	7	8.02	2.60	Tempi umidi
2 mesi	8	7.83	2.54	
4 mesi	9	7.69	2.61	
9 mesi	10	7.21	2.43	Tempo asciutto d'estate

Da questo ultimo saggio risulta che, mentre l'anidrite solubile ottenuta a 100°, assorbe colla stessa rapidità il vapor d'acqua, e la

[1] Loc. cit., pag. 276

rapidità è tale da riscaldarsi sensibilmente fino ad arrotolare la carta sulla quale è appoggiata, l'anidrite invece ottenuta per lentissimo riscaldamento a 72° dal biidrato cristallizzato, non assorbe che pochissima quantità di acqua. Quest'acqua è dovuta in gran parte ad acqua igroscopica, e solo in piccola parte ad una certa quantità di semidrato, che non era completamente trasformato in anidrite insolubile; e questa proprietà sta in relazione col fatto già ricordato, che il materiale disidratato faceva cattiva presa con acqua.

Il risultato medio di tutte queste determinazioni si può esprimere graficamente, riportando su di un sistema di assi coordinati come ascisse i tempi e come ordinate le percentuali di acqua.

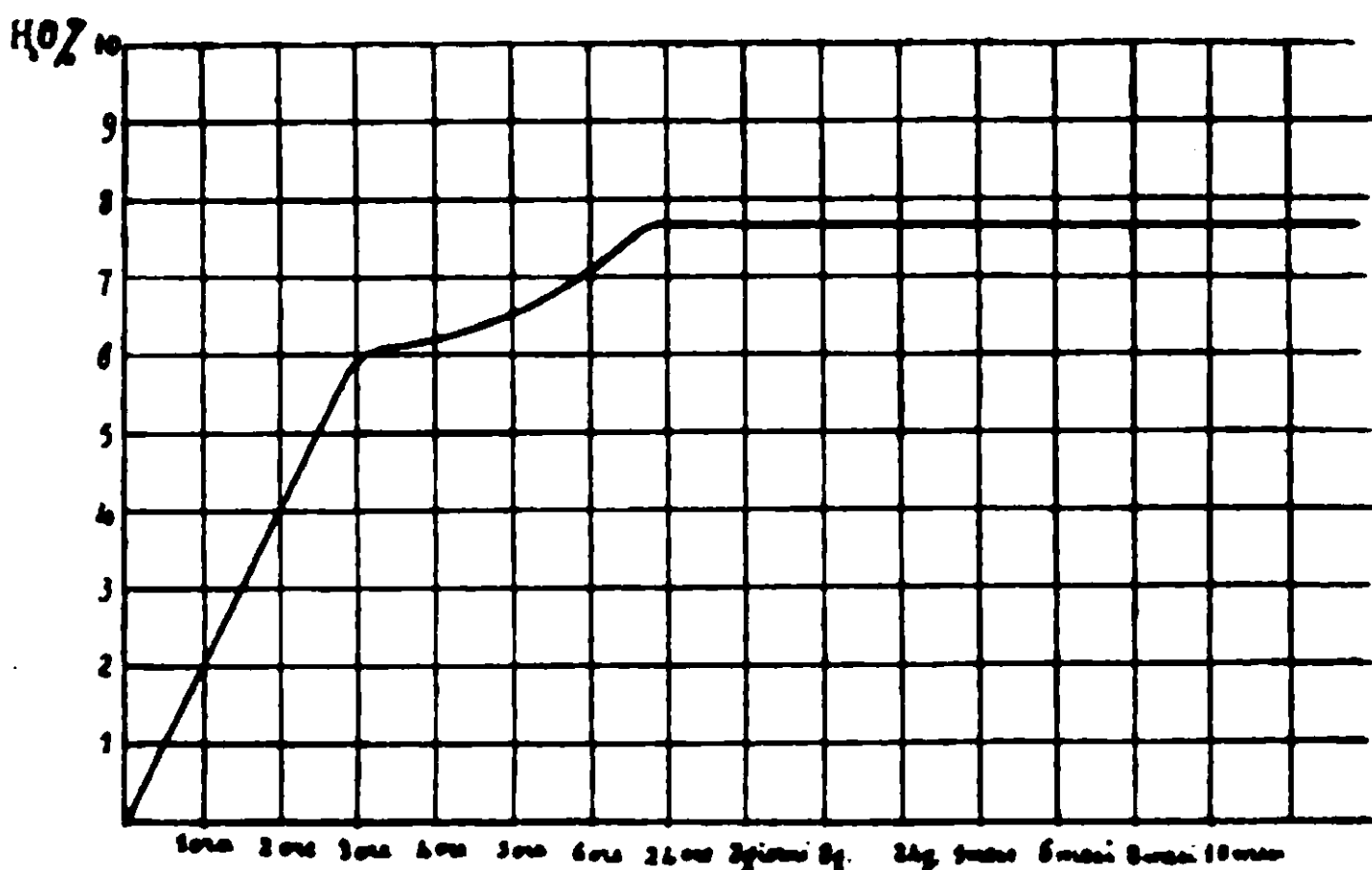



Fig. 1.

Dalle determinazioni riportate più sopra e dall'andamento di questa curva, si possono dedurre delle conclusioni pratiche di una certa importanza. Quando si riscaldi direttamente ed in modo rapido il gesso all'aria, esso subisce una rapida disidratazione ad una temperatura di poco superiore a 120°, e si disidrata quasi completamente per riscaldamento a 145°; la disidratazione forse è completa e le piccole quantità di acqua riscontrate, possono essere dovute ad assorbimento di umidità durante la pesata. Le varie qualità di gesso però. una volta disidratate sia a 145°, che a 165° per un tempo anche sufficientemente lungo (48 ore), sia a 200°, per un tempo non troppo lungo, se la forma cristallina del materiale è bene

sviluppata [1], esposte poi all'ambiente, assorbono con estrema rapidità il vapor d'acqua, fino a dare l'idrato definito Ca SO_4 $^1/_2$ H_2O, con 6,2 $^0/_0$ di acqua. A questo tenore in acqua si rileva infatti un rallentamento nella velocità di assorbimento, e successivamente il tenore in acqua aumenta lentamente fino a raggiungere un massimo deil'8 $^0/_0$, che non rimane però costante ma che può oscillare circa deil'1 $^0/_0$ a seconda del grado di umidità dell'ambiente; questo assorbimento d'acqua al di sopra del tenore di 6,2 $^0/_0$ è dovuto ad acqua igroscopica, data la porosità, come tosto vedremo, che acquista la masssa in seguito alla cottura; basta rilevare infatti che il gesso puro cristallizzato con $^1/_2$ mol. d'acqua, assorbe in tutti i casi una quantità minore di acqua igroscopica, poichè in esso si ripistina la forma cristallina primitiva; e che sia dovuto veramente ad acqua igroscopica questo tenore in acqua superiore al 6,2 $^0/_0$, si può dimostrare in modo molto convincente, introducendo i campioni entro ad essicatore contenente dell'acido solforico, per verificare subito che il tenore in acqua si abbassa, per avvicinarsi precisamente al tenore teorico di 6,2 $^0/_0$, corrispondente all'idrato definito Ca SO_4 $^1/_2$ H_2O [2].

Già il Cloez [3] dopo avere ricordato che il Le Chatelier [4] ed il Landrin [5] ammettono che nella cottura del gesso nella pratica si arrivi solo al composto $CaSO_4$ $^1/_2$ H_2O, ha potuto dimostrare invece che riscaldando a 145° i vari compioni di gesso (alabastro di Lagny, gesso di Montmartre a ferro di lancia, gesso comune ecc.) si otteneva un prodotto completamente anidro, il quale assorbiva molto rapidamente l'acqua fino ad arrivare in poche ore ad un tenore medio dell'8 $^0/_0$, il quale, conclude il Cloez, non *corrisponde ad alcun composto definito*. A. Potilitzin [6] ammette invece che si formi veramente l'idrato $CaSO_4$ $^1/_2$ Ac, ciò che dalle mie esperienze è lecito di poter concludere.

L'analogia di comportamento fra il sale anidro, ottenuto al di sopra di 145° e fino a 210° e l'anidrite solubile, ottenuta da Van't

[1] Vedi trattamenti IV e V in cui il gesso comune si comporta diversamente dagli altri due campioni I e II bene cristallizzati.

[2] Per il gesso comune, perchè impuro, il tenore in acqua arriva a 5.98 $^0/_0$.

[3] Bull. de la Soc. Chim. **1903**, p. 170.

[4] Loc. cit.

[5] Ann. Chim. Phys. t. **3** p. 443.

[6] Journ. Russ. phys. chim. Ges. **25**. 207.

Hoff' [1] sia riscaldando il gesso precipitato alla temperatura di 60°-90° nel vuoto, sia, come vedemmo, trattando il gesso da presa con molta acqua, e riscaldando a 100° il prodotto ottenuto, ci fa ritenere che si tratti di un solo e dello stesso prodotto di disidratazione del gesso idrato; ambedue infatti questi materiali esposti all'ambiente assorbono rapidamente l'acqua, fino al tenore massimo dell'8 %, ambedue fanno presa rapida con l'acqua, molto più rapida infatti del gesso ordinario da muratori, infine anche la loro solubilità in acqua è la stessa e questa è relativamente grande ed anzi un po' superiore a quella stessa del semidrato che è del 10,5 ‰. Per questo fatto il Van't Hoff diede a questo prodotto il nome di *anidrite solubile* (per distinguerla dall'*anidrite naturale* che è invece insolubile) e collo stesso termine definiremo d'ora innanzi questo solfato anidro solubile.

Resta quindi dimostrato che nella cottura del gesso, come si fa tecnicamente in cui si opera ad una temperatura media di 180°, il materiale che si estrae dal forno, è nella massima parte costituito da anidrite solubile, la quale assorbe rapidamente l'acqua fino a formare il composto definitivo $CaSO_4\ ^1/_2$ Ac in poche ore; e che ciò avvenga in breve tempo è bene, poichè vedremo, parlando del fenomeno della presa, che se l'anidrite solubile fa presa rapidamente con acqua, gravi inconvenienti ne derivano però nel prodotto solidificato.

Ma se l'anidrite ha la proprietà di assorbire l'acqua, qualora non si formasse un composto definito come ritiene il Cloez, sembrerebbe molto strano che questo assorbimento non progredisse successivamente fino a ritornare al materiale primitivo col 20,93 % di acqua; se l'assorbimento invece si arresta ad un tenore massimo del 8 % di acqua. e più precisamente parlando, escludendo l'acqua igroscopica, ad un tenore del 6,2 %, ciò significa che veramente veniamo a trovarci in presenza di un composto definito, con una tensione di vapore sua propria. Ma questo non è ancora sufficiente a dare una spiegazione completa del fenomeno, quando tale comportamento non venga suffragato da altre considerazioni, ed in particolar modo dall'osservazione microscopica.

Contemporaneamente alle ricerche relative al comportamento

[1] Loc. cit. 276.

dei varii campioni di gesso col calore, si eseguivano delle osservazioni microscopiche sopra i varii campioni allo stato primitivo, ed ai diversi stadi di cottura.

Il gesso cristallizzato puro, si presenta in bellissimi cristalli tabulari monoclini, ad estinzione retta, le cui faccie a superficie liscia, mostrano però l'inclusione di tanti individui più piccoli, che comunicano alla faccia l'aspetto di una superficie coperta di geroglifici. (Vedi Tavola 1 Fig. 1).

Il semidrato fu ottenuto sia col processo di Van't Hoff mediante disidratazione con HNO_3 di densità 1,4 e riscaldamento a b. m. (Tav. I Fig. 3 e 4) sia col processo Hoppe-Seyler (1) già adottato poi dal Le Chatelier (2) che consiste nel riscaldare in tubo chiuso a 130°-150° una soluzione satura di $CaSO_4 2H_2O$ ottenuto per precipitazione, in presenza di un eccesso di sale solido. Sia in un caso che nell'altro si ottengono dei prismi regolari, ma visibili soltanto al microscopio. La loro superficie è perfettamente liscia, e presentano alla luce polarizzata un'estinzione rigorosamente longitudinale. Il loro indice di rifrazione è notevolmente diverso da quello del biidrato. Johnston (3) e Le Chatelier ritengono che questi cristalli appartengano al sistema trimetrico.

I miei varii tentativi per ottenere dei cristalli di dimensioni maggiori e suscettibili di misurazione, andarono completamente falliti.

Il gesso da presa del commercio, risulta al microscopio costituito in parte di piccoli cristalli prismatici, molto birifrangenti, che ricordano i cristalli del semidrato puro; in massima parte si osservano poi delle masse filamentose, provenienti certo dalla rottura durante la polverizzazione di cristalli preesistenti; e che perciò non permettono di rilevare in modo positivo la loro forma cristallina.

Oltre che su questi campioni furono eseguite delle osservazioni microscopiche anche su lamine di sfaldatura di grossi cristalli di gesso di Montmartre di Parigi.

Mediante riscaldamento a 145° ed immersione rapida nel balsamo del Canadà, sia il biidrato che il semidrato diventano opachi ed al microscopio risultano profondamente modificati. La superficie liscia dei cristalli diventa filamentosa e rugosa nel senso della lun-

(1) Poggend. Ann. 117, p. 161.
(2) Loc. cit., p. 7.
(3) Am. Journ. of. Scien and. Ar. (2) 5.112 (1848).

ghezza, si osservano, specialmente nel semidrato, delle cavità e pure conservando i cristalli la loro forma primitiva, lasciano intravedere nel loro interno dei nuovi individui, orientati però secondo l'asse principale del cristallo di gesso primitivo; la loro rifrangenza è aumentata, si osservano alla luce polarizzata numerosi colori di interferenza, e la estinzione é sensibilmente obliqua. (Vedi Tav. I Fig. 2).

Lasciando esposti per alcune ore all'ambiente, i materiali così disidratati, l'aspetto esterno dei cristalli del biidrato non si modifica sensibilmente, però la birifrangenza decresce, e la estinzione obliqua non riesce facilmente visibile.

I cristalli di semidrato invece, dopo qualche ora riprendono completamente la forma liscia primitiva, con tutti i caratteri ottici ad essa inerenti, per cui non rimane in essi traccia alcuna del riscaldamento subito.

Calcinando poi i campioni al calore rosso chiaro per alcuni minuti, i cristalli conservano ancora la loro forma primitiva, ma la superficie dapprima soltanto filamentosa in senso longitudinale, risulta tutta screpolata anche trasversalmente (vedi tav. II fig. 5 e 7); qua e là compaiono alcuni nuovi individui, in forma di prismi allungati ad estinzione retta nitidissima, e non orientati affatto sul cristallo di gesso primitivo, i quali presentano con molta verosimiglianza i caratteri ottici dell'anidrite naturale. E' importante notare che *questo aspetto caratteristico che assumono i cristalli in seguito a calcinazione, non viene affatto a modificarsi lasciandoli esposti per lungo tempo all'ambiente.*

Devo aggiungere ancora che i cristalli di biidrato puro, quasi completamente disidratati a 72° per riscaldamento prolungato di 122 ore, mostravano al microscopio un comportamento pressochè identico a quello degli stessi cristalli calcinati.

Da queste osservazioni e specialmente dai caratteri ottici si deduce che noi veniamo a trovarci nel gesso, di fronte a dei casi importanti di pseudomorfismo; entro ai cristalli originali del gesso monoclino, vanno sostituendosi man mano, coll'aumentare della temperatura, altri individui orientati o nello stesso senso dei cristalli primitivi o in sensi diversi.

Questi fatti possono avere un'importanza grandissima per spiegare il comportamento del gesso mediante cottura ed in seguito a cottura.

Lo studio quindi di queste varie modificazioni strutturali del gesso, ha attirato in particolare modo la mia attenzione, e compiendo le più diligenti ricerche bibliografiche intorno a questo argomento, mi venne fatto di ritrovare due memorie del prof. Lacroix. comparse nei Compt. Rend. [1] le quali venivano a suffragare in modo veramente convincente le mie previsioni.

Il Lacroix dopo avere sottoposto ad uno studio ottico dei cristalli di selenite completamente disidratati, così conclude la sua prima nota :

De ce premier aperçu, il resuite cette conclusion: la déshydratation du gypse donne naissance à un sulfate de calcium, *dimorphe* de *l'anhydrite:* il est probablement *triclinique* avec groupements intimes conduisant à un édifice de symétrie supérieure; sa réfringence, sa biréfringence, sont tres inferieures à celles de l'anhydrite.

Je ne me suis preoccupé jusqu'ici que du produit de la déshydratation *complète* du gypse; j'ai observé, dans quelques experiences effectuées à partir d'une temperature de 125°, et arrêtées avant la deshydratation totale du cristal étudié, des longues aiguilles, allongêes suivant l'axe vertical du gypse et présentant des extintions rigoureusement longitudinales; leur section est esagonale; leur axe d'allongement corresponde à un axe optique unique positif ou a une bissectrice avec axes optiques presque reunis. Ces cristaux sont-ils anydres et constituent-ils une troisième forme du sulfate de calcium, on bien sont-ils constitues par i'hydrate $CaSO_4 {}^1|_2 H_2O$ obtenu par voie humide par Le Chatelier? J'espere de produire ce minerai seul, et resoudre ainsi cette question: c'est surtout ce dernier produit qui se forme au dépens du gypse, pendant la préparation des lames minces destinées à l'étude microscopique de gypse normal ».

Più tardi nello stesso anno 1898 il Lacroix comunica [2]:

Dans une recente Comunication j'ai montré que le gypse, chauffé à une temperature relativement basse, se transforme, en perdant son eau, en un sulfate anydre de calcium, differant de l'anhydrite par ses propriétés cristallographiques et physiques. Dans quelques expériences effectuées en commençant la deshydratation vers 80°, et en chauffant ensuite lentement jusqu'à 125°, j'avais obtenu en

(1) Voi. 126, p. 360 e p. 533.
(2) Comp. Ren.. Voi. 120, pag. 583.

outre un *produit hexagonal:* de nouvelles expériences en cours d'exécution montre que ce sulphate hexagonal est, lui aussi, anhydre; il se forme encore en même temps que le sulfate *triclinique*, quand on porte immédiatament le gypse à une température de 255°; mais je ne n'ai pu arriver à le préparer seul et à déterminer exactement les conditions de sa formation.

« J'ai cherché à transformer ces deux nouveaux sulfates en anhydrite. Au rouge naissant, ils ne se modifient pas; mais à partir du rouge cérise, les lames de clivarges du gypse déshydratés, déviennent moins mates, elles se gondolent et se mettent en poudre cristalline sous la pression du doigt, ou par immersion dans l'eau. L'examen d'une lame mince fait voir que le produit a subi un changement d'état; il est *entièrement transformé en anhydrite;* mais à l'inverse de ce qui s'observe avec les sulfates précédentes, cette anhydrite n'est pas orientée sur le gypse primitif; elle constitue un mosaïque de grains xenomorphes, sur lesquels il est facile d'etudier toutes les propriétés optiques caracteristiques de ce mineral (*anidrite naturale*). Quand la température a été poussée au voisinage de la température de fusion de l'anhydrite, san l'atteindre, le gypse primitif conserve sa forme, les grains d'anhydrite qui le constituent sont de grande taille, et riches en inclusions gazeuses; celles ci sont d'ordinaire disposées parallelement à l'axe vertical du gypse (trace du clivage h¹ (100)), quelle que soit du reste, l'orientation des cristaux d'anhydrite qui les renferment ».

Van't Hoff [1] conclude dalle osservazioni di Lacroix, che la anidrite solubile da lui preparata corrisponde alla modificazione triclina, mentre che la modificazione esagonale si deve attribuire al semidrato.

Le osservazioni fatte dal Lacroix permettono quindi di spiegare e di conciliare questi comportamenti alquanto strani che il gesso dimostra in seguito a riscaldamento. Si ammetteva difatti che dovevano esistere almeno 3 modificazioni di gesso anidro, e cioè l'anidrite solubile, il gesso idraulico, e l'anidrite insolubile, e si cercava di spiegare queste varie modificazioni, mediante delle formule di struttura diverse, come fecero Zulkowschy [2] e Potilitzin [3]; ma

[1] Loc. cit., pag. 276.
[2] Chem. Ind. 22, 343.
[3] Journ. russ. phys. chim. Gesell. 27, 265.

siccome mancano dei metodi per la determinazione sia dei pesi molecolari che delle formule di costituzione delle sostanze inorganiche solide, così queste formole di costituzione, per quanto ingegnose, non possono avere che un valore ipotetico.

Una spiegazione invece di questo comportamento del gesso si può avere fondandoci sulle varie forme cristalline che esso può assumere nelle sue modificazioni idrate ed anidre. Si può infatti ritenere che alla temperatura di 107°, punto di trasformazione del biidrato in semidrato, e definito dal Van't Hoff come *punto di fusione* del gesso, il gesso monoclino si trasformi nella nuova forma cristallina, probabilmente esagonale, propria del semidrato. Da questo si passa, per successiva disidratazione, alla *forma triclina* propria dell'anidrite solubile, che rappresenta un sistema cristallino di simmetria inferiore a quella del semidrato da una parte e dell'anidrite naturale dall'altra. La forma triclina dell'anidrite solubile, è perciò una forma *metastabile*, nel senso indicato dall'Ostwald, ed essa non rappresenta che un termine intermedio che può ricondurre da una parte al semidrato caratterizzato dalla forma cristallina sua propria, dall'altra all'anidrite naturale caratterizzata a sua volta dalla forma cristallina rombica. Il punto di trasformazione al quale si iniziano degli aggruppamenti intimi che indicano la disgregazione del sistema triclino per condurre ad un edificio di simmetria superiore, sembra stare alquanto al disopra della temperatura di 200°.

Perciò fino a tanto che la temperatura di cottura del gesso si arresta a questo limite, si ritornerà subito dopo e nell'intervallo di poche ore, all'edificio molecolare corrispondente al semidrato, mediante rapido assorbimento dell'acqua ambiente. Quando invece si oltrepassi questa temperatura limite, l'edificio molecolare tende verso la forma più stabile, rombica, dell'anidrite, e l'assorbimento di acqua è limitato; coll'aumentare della temperatura da 210 a 500° circa, la forma triclina si trova in via di trasformazione verso quella rombica, e come tale essa è dotata ancora di una certa solubilità che le permette di far presa in un periodo di tempo di 4-8 giorni, e costituisce il gesso idraulico; al di sopra di 500° infine si deve passare già al sistema di simmetria superiore, alla forma più stabile, quella rombica caratteristica dell'anidrite naturale; e sebbene gli individui non si manifestino subito completamente formati, risultano però i caratteri ottici specifici dell'anidrite naturale, colla sua solubilità praticamente nulla; ed al

prodotto in tal modo ottenuto deve corrispondere appunto il *gesso morto*.

Con questo si spiega inoltre l'osservazione già fatta da Van't Hoff (1) e che cioè nella cottura del gesso, l'impiego di un materiale bene cristallizzato ed in pezzi permette di evitare più facilmente la formazione di gesso morto, ed è questo un fatto di estrema importanza per la tecnica; si comprende infatti che quanto più l'edificio cristallino è stabile, tanto maggiore sarà il ritardo che subirà la sua trasforzione in una nuova forma cristallina; mentre al contrario i piccolissimi cristalli di biidrato ottenuti trattando il gesso cotto con molta acqua, secondo il metodo di Van't Hoff, possono già a 100° disidratarsi completamente per dare anidrite solubile.

Altri fatti poi, finora rimasti inesplicati, trovano ancora in questo fenomeno una sufficiente spiegazione. Già il Potilitzin (2) aveva osservato che il passaggio dell'anidrite solubile, che egli indica con α, a quella insolubile (β), mediante riscaldamento del gesso, è accompagnato da un aumento di densità che va da 2,50 per la forma α, a 2,98 per quella β; ma allo stesso proposito il Moye (3) determinando il peso specifico del gesso ad un grado di idratazione man mano decrescente, faceva rilevare che il peso specifico va gradatamente aumentando dal gesso (= 2,32) al semidrato (= 2,63), poi invece diminuisce nel passaggio da semidrato verso l'anidrite solubile, fino a raggiungere un minimo di 2,44, dopo di che il peso specifico sale bruscamente fino a 2,86 per dare un materiale poco solubile, e per raggiungere infine a temperature più elevate il peso specifico proprio dell'anidrite noturale. E' molto verosimile infatti che durante il periodo di trasformazione dalla forma propria del semidrato a quella rombica dell'anidrite, il passaggio ad un grado di simmetria inferiore, il triclino, sia quello che determina la diminuzione del peso specifico che è proprio dell'anidrite solubile, ed osservato dai Moye.

Ed infine è stato rilevato (4) che spesso il gesso in seguito a cottura acquista una colorazione bluastra, la quale scompare dopo un certo tempo; anche i campioni di gesso da me riscaldati ad una temperatura un po' superiore a 200°, presentavano una colorazione

(1) Loc, cit., pag. 306.
(2) Loc. cit.
(3) Heusinger von Valdegg. Der Gips. Lipsia. 1906.
(4) Rohlands in Abegg Anorg. Chem. II, 2 pag. 191.

roseogrigio sporca, la quale scompariva dopo un certo tempo, oppure subito mediante calcinazione; è quindi molto probabile che anche questa colorazione sia in rapporto colla modificazione cristallina che il gesso subisce per riscaldamento e questo fatto potrebbe dal punto di vista tecnico, essere l'indice di una leggera sopracottura.

Riassumendo: Nella cottura del gesso, come si fa industrialmente in forni mantenuti alla temperatura media di 180°-200°, si inizia una rapida eliminazione di acqua ad una temperatura superiore a 120°; protraendo il riscaldamento per qualche tempo si arriva all'anidrite solubile, che costituisce la massima parte del materiale ricavato dal forno, quando la temperatura di questo non superi i 210°; il materiale all'aria assorbe quindi rapidamente l'umidità, fino a formare il composto: $CaSO_4\ ^1/_2\ H_2O$ che è il *costituente essenziale del gesso comune da presa.*

La quantità di calore minima necessaria alla cottura del gesso si può dedurre facilmente nel seguente modo: se si ammette che la cottura del gesso si faccia alla temperatura di 128°, e si arrivi solo al semidrato, si avrà:

		Calorie
I. Per riscaldare 1 kg. di gesso da 15° a 128°, essendo 0,273 il calore specifico del gesso	=	30,85
II. Per la trasformazione di di 1 kg. di gesso in gr. 843 di semidrato e gr. 157 di acqua, sono necessarie secondo Thomsen	=	22,77
III. Per l'evaporazione dell'acqua formatasi (pari a 537 calorie per kg.)	=	84,31
	Totale . . .	137.93

Questo numero rappresenta il valore minimo teorico per 1 kg. di gesso, senza tener conto di quello necessario per riscaldare il forno, e di quello che va perduto per irradiazione.

***

La presa del gesso. — La teoria più generalmente accettata sulla presa del gesso, è quella emessa nel 1887 da *Le Chatelier* (loc. cit.), il quale fondandosi sull'osservazione fatta dal Marignac, che il semidrato è circa 5 volte più solubile del biidrato, ammette che il gesso

cotto, in contatto con l'acqua d'impasto, si idrati formando una soluzione che risulta subito soprasatura rispetto al biidrato, e perciò questo si separa allo stato cristallino determinando la presa, mentre la soluzione restante si trova in grado di disciogliere nuove quantita di semidrato, ed il meccanismo si ripete di modo che nel periodo molto breve delia presa del gesso, tutto il semidrato passa man mano in soluzione per trasformarsi in biidrato insolubile.

Successivamente a quella del Le Chatelier altre teorie però furono emesse sulla presa del gesso; e così Potilizin ([1]) ammette che il gesso cotto consti delle due modificazioni anidre α e β, delle quali la prima con acqua forma il semidrato che fornisce tosto una soluzione satura, mentre che la modificazione β rimane inalterata. Ben presto però il semidrato disciolto passa, con sviluppo di calore, a biidrato che si deposita in cristalli. La separazione del biidrato fra le particelle non ancora disciolte dal semidrato e quelle della forma β, inerte, è la causa particolare della presa.

Zulkowsky ([2]) ammette che la presa del gesso sia dovuta alla formazione del sale esaidrossilsolfato di calcio, poco solubile; il gesso cotto a temperatura più elevata, invece, a causa della sua maggiore densità, assorbirebbe una sola molecola d'acqua per dare il tetraidrossilsolfato di calcio. L'acqua esercita nei due casi una doppia azione poichè dapprima cerca di disciogliere il composto facilmente solubile. ed entrando quindi in combinazione con quello, produce un corpo, difficilmente solubile, che separandosi allo stato cistallino, provoca l'indurimento della malta.

Kossmann ([3]) ammette che nel trattamento del gesso con acqua si ha dapprima una soluzione parziale poi sviluppo di calore, e con questo si provoca un aumento di volume; però nello stesso tempo man mano che l'acqua si combina, si ha una contrazione di volume, e quindi un aumento di densità che determina la presa.

Rohland, ([4]) ritiene che il semplice incrociamento dei cristalli di biidrato che si depositano una volta oltrepassato il prodotto di solubilità, non sia sufficiente a spiegare la presa del gesso, e cita anche

([1]) Loc. cit. pag. 265.
([2]) Tonind. Zeit 1899, p. 1250.
([3]) Tonid. Zeit. 1895 p. 30.
([4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 40 182, 1904.

l'osservazione di Knapp [1] secondo il quale, il fatto che il gesso cotto assorbe l'acqua per idratazione, non porta alcuna spiegazione al fenomeno della presa; Rohland aggiunge che come i cristalli del semiidrato trattati con acqua possono restare separati, così quelli di biidrato derivanti da quello, possono conservarsi egualmente separati gli uni dagli altri; e perciò egli ritiene che la causa ultima del fenomeno della presa, risiede piuttosto nella formazione di una soluzione solida diluita del solfato di calcio nell'acqua e porta come argomenti del suo modo di vedere il fatto che il processo di presa del biidrato si rallenta in soluzione di gelatina, poichè in questo mezzo colloidale la compenetrazione molecolare dei componenti non può aver luogo; ed inoltre che il gesso cotto trattato con alcool all'80°/₀ assorbe bensì l'acqua, ma non fa presa, poichè manca il solvente del gesso.

Ostwald [2] ritiene che la presa del gesso sia dovuta essenzialmente alla presenza di germi di biidrato che rimangono sempre nel gesso cotto a temperatura non troppo elevata, germi che determinano la cristallizzazione rapida del biidrato dalla soluzione del semidrato.

R. Müller (loc. cit.) ammette che la presa del gesso avvenga perchè la soluzione di biidrato si scalda fino a 35°. alla quale temperatura la solubilità del sale diminuisce, e perciò esso cristallizza.

Cavazzi [3] ritiene che nel primo contatto del gesso coll'acqua si formi un idrato superiore alla selenite, il quale si risolve quindi in acqua ed in biidrato, e col disseccamento la massa indurisce alla maniera dell'argilla plastica.

Basandomi sul fatto che i fenomeni termici che si manifestano nell'impasto del gesso con acqua, stanno in istretta relazione coll'andamento della presa, e precisamente quando questa si inizia, si avverte un innalzamento considerevole di temperatura fino a raggiungere un massimo, al quale cessa l'intensità del fenomeno, mi sono proposto di seguire l'andamento della presa in matariali diversi, sia applicando un metodo termico entro ad un vaso calorimetrico, sia l'osservazione diretta al microscopico.

Già dalle ricerche termiche eseguite da R. Müller (loc. cit.) col

(1) Lehrbuch der chemischen Tecnologie, 1866.
(2) Handbuch der Anorganische Chemie, pag. 539 II Ediz.
(3) Memorie dell R. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna. Sez. VI. Tom. IV e V.

calorimetro a ghiaccio di Bunsen, risulta che il calore che si svolge durante la presa del gesso è dovuto puramente al calore di formazione del biidrato dal semidrato.

Infatti dalle determinazioni termochimiche di Thomsen si deduce che per decomporre 1 kg. di biidrato in 843 gr. di semidrato ed in 157 gr. di H_2O liquida, sono necessarie 22,77 grandi calorie; inversamente la stessa quantità di calore si metterà in libertà nella formazione di 1 kg. di biidrato; per cui ne deriva che per 1 kg. di semidrato, il quale può combinarsi con 186 grammi di acqua, per dare gr. 1186 di biidrato si svilupperanno:

$$157 : 22,77 = 186 : x \qquad x = 26,98 \text{ calorie}$$

Il Müller ha trovato in 4 determinazioni le seguenti cifre:

I 27,00 II 26,7 III 27,2 IV 26,4

numeri come si vede, che stanno in buono accordo col valore calcolato. Perciò durante la presa del gesso semidrato, tenendo conto dell'acqua presente, si dovrebbe avere un innalzamento medio di temperatura di 30°-35°; ma in causa delle perdite per irradiazione e dell'evaporazione dell'acqua, in pratica non si arriva quasi mai ad un innalzamento massimo di 20°.

Nel caso invece del passaggio da $CaSO_4$ anidro a biidrato per ogni kg. di $CaSO_4$ si svolgono calorie 34,85. La differenza di 7,87 Cal. corrisponderebbe al calore di formazione del semidrato.

L'apparecchio calorimetrico da me impiegato in queste determi nazioni di confronto, era così costituito: un recipiente cilindrico di varia capacità, a seconda della quantità di gesso da impiegarsi, terminava con un collo, cui mediante un tappo a perfetta tenuta, veniva applicato un termometro diviso in decimi, il quale arrivava col suo bulbo nel mezzo del recipiente contenente il gesso. Al collo veniva saldato lateralmente un tubicino capillare munito di tubo di gomma e pinza. Il vaso calorimetrico veniva quindi immerso in una grande provetta ad aria, e fissato entro questa con un tappo. Una volta introdotto un peso noto di gesso nel recipiente interno, si applicava il termometro, e quindi mediante il tubicino laterale si provocava il vuoto nell'interno del recipiente. Il tutto veniva quindi immerso completamente in un grande recipiente di acqua, mantenuta a temperatura costante mediante un agitatore. Nell'acqua dello stesso recipiente veniva immersa un'ampolla di vetro dal cui fondo partiva un tubo capillare ripiegato tre volte ad angolo retto, in modo da

poterlo inserire colla sua estremità nell'attacco di gomma del tubo laterale del vaso calorimetrico. Nell'ampolla veniva introdotta la quantità d'acqua voluta nei singoli casi, e quando sia il gesso che l'acqua erano in equilibrio di temperatura, aprendo la pinza che stringeva il tubo di gomma, si permetteva all'acqua contenuta nell'ampolla di precipitarsi nel vaso calorimetrico, in causa del vuoto quivi esistente. In tal modo il miscuglio fra l'acqua e il gesso avveniva in modo completo. Si iniziava allora l'osservazione della temperatura segnata dal termometro, di minuto in minuto.

I risultati delle numerose osservazioni calorimetriche ([1]) così eseguite I. con gesso comune, della composizione data più indietro II. con semidrato puro e cristallino, e III. con anidrite solubile ottenuta secondo il processo di Van't Hoff, e preventivamente riscaldata secondo i casi, sia a 145°, sia a 160°, sia a 180° permettono di arrivare ad alcune conclusioni.

La prima osservazione che si può fare consultando l'andamento del termometro nei vari casi si è: che il gesso ordinario anche con uguale peso di acqua inizia lentamente la sua idratazione ed al momento in cui la massa si ispessisce (5 minuti), la temperatura incomincia a salire rapidamente fino a raggiungere un massimo in media in 22 minuti, dopo di che essa ridiscende lentamente. Lo stesso andamento dimostra il gesso anche partendo da una temperatura del bagno di 40°; l'idratazione procede presso a poco colla stessa velocità; durante il raffreddamento non si osservano arresti sensibili nella curva.

Il semidrato puro cristallino invece, trattato nel calorimetro con ugual peso di acqua, presenta un ritardo notevolissimo nell'idratazione e nella presa e quella non si rende sensibile si può dire che dopo un'ora circa dall'impasto, sebbene nel saggio fatto in bagno a 40°, essa venga un po' anticipata.

Sia per il gesso comune che per il semidrato ad ogni modo la presa è completa in tutti i casi.

In modo del tutto diverso da questi si comporta invece l'anidrite solubile; appena l'acqua arriva in contatto con questa, si ha un'elevazione improvvisa di temperatura, che può essere per l'anidrite disidratata a 180°, di 23°; in seguito si ha una diminuzione

([1]) Vedi lavoro originale.

graduale che dura per circa un'ora, senza arrivare alla temperatura primitiva, quindi si osserva una leggera elevazione di 2 o 3 gradi e poi di nuovo una diminuzione. Inoltre è diverso il comportamento dell'anidrite riscaldata a 145° e quella riscaldata a 180°; per la prima l'innalzamento iniziale è minore, mentre è maggiore poi l'innalzamento successivo che si verifica dopo un'ora, mentre per l'anidride riscaldata a 180° succede l'opposto, l'innalzamento iniziale è maggiore, ed è minore invece l'innalzamento successivo.

Sia in un caso che nell'altro però la massa che si ottiene è granulosa, la presa è cattivissima per l'anidride riscaldata a 180°, poco buona per quella riscaldata a 145°.

Importante poi è il fatto che per l'anidrite riscaldata a 180° facendo l'impasto alla temperatura di 40°, in un bagno a 40°, non si osserva affatto l'innalzamento iniziale di temperatura, ma solo un piccolo e progressivo aumento di qualche grado. Ciò appunto conferma il punto di trasformazione (D) dedotto da Van't Hoff (1) e che cioè solo al di sotto di 36° l'anidrite solubile può assorbire acqua per idratarsi, ciò che da questa esperienza viene completamente confermato.

Così pure merita di essere rilevato che al di sopra del punto di trasformazione del biidrato in anidrite naturale, determinato da Van't Hoff, alla temperatura di 63°,5 non ha luogo l'idratazione del gesso. Un'idratazione parziale avviene solo al di sotto della temperatura di 63°,5 come si rileva dal rallentamento della curva di raffreddamento, però la presa riesce molto cattiva, per la lentezza con cui tale idratazione avviene; forse in queste condizioni a caldo fra 50° e 60°, il gesso si avvicina per il tempo di presa, al gesso idraulico. In un altro saggio poi mantenuto per due ore alla temperatura di 80° la presa era pressochè nulla.

Già il Cloez (loc. cit.) aveva fatto delle misure calorimetriche durante la presa del gesso, versando semplicemente del gesso in un uguale peso di acqua contenuto in un bicchiere. Egli osservò in questo modo, per il gesso anidro ed a varii stadi di idratazione, un aumento improvviso di temperatura, che per 50 gr. di gesso anidro arriva ad un massimo di 14°, quindi una diminuzione successiva, che dura circa 10 minuti, poi ancora un aumento che arriva ad una

(1) Loc. cit. p. 294.

temperatura ben superiore al valore primitivo (per il gesso anidro è di 20° al di sopra della temperatura ambiente). Egli ammette che il I innalzamento sia dovuto ad un fenomeno chimico (?); l'abbassamento successivo, alla soluzione dei solfato di calcio idratatosi. e spiega la presa del gesso concludendo che il semiidrato non ha alcuna azione nel fenomeno, e che la presa è dovuta semplicemente al rapprendimento in massa di una soluzione soprasatura.

Nelle mie esperienze entro il vaso calorimetrico, l'andamento della temperatura per l'anidrite solubile è molto diverso da quello indicato da Cloez; l'anidrite mostra all'inizio un innalzamento improvviso ben superiore a quello indicato da Cloez, e l'aumento successivo, che non si manifesta che dopo un'ora circa, è invece molto piccolo. È probabile che questa divergenza derivi dal fatto, che nelle semplici esperienze del Cloez. non avvenisse un miscuglio intimo fra tutta l'anidrite e l'acqua, ciò che invece è possibile nelle condizioni in cui io operavo. Quanto al rapido abbassamento di temperatura, successivo all'innalzamento iniziale, se, come ammette il Cloez, esso è in parte dovuto bensì al fenomeno di soluzione, per la massima parte invece deve dipendere dall'azione refrigerante dell'acqua di impasto. la quale trovandosi ad una temperatura di gran lunga inferiore a quella cui è arrivata l'anidrite, assorbe da questa rapidamente calore per raggiungere l'equilibrio di temperatura.

Contemporaneamente alle determinazioni calorimetriche, seguivo al microscopio l'andamento della presa, partendo sia dal semidrato cristallino puro, sia dal gesso comune, sia infine da campioni vari di anidrite solubile ottenuti o col processo di Van't Hoff, o cuocendo a 145°, o a 180° il gesso cristallizzato e puro già da me preparato.

I. *Semidrato puro.* — Le prime osservazioni fatte con questo materiale non mi diedero risultati soddisfacenti. L'operazione si eseguiva nel seguente modo: dopo avere collocato un po' della polvere cristallina su un vetrino portaoggetti, si ricopriva questa con un vetrino coprioggetti che veniva fissato su tre lati con balsamo di Canadà; quindi si avvicinava al lato scoperto una goccia d' acqua distillata, la quale per capillarità veniva assorbita sotto il vetrino. In queste condizioni al microscopio si vedevano i cristalli di semidrato disciogliersi lentamente, sulle faccie piane si formavano delle piccole corrosioni, gli spigoli venivano leggermente smussati, indizio

certo della loro soluzione parziale; senonchè il fenomeno si arrestava là e non procedeva per una buona mezz'ora e più. D'altra parte negli impasti che io facevo contemporaneamente a parte con una quantità in peso di acqua pari alla metà in peso del semidrato impiegato, la presa avveniva entro 10 minuti; sembrava quindi a prima vista che il fenomeno di presa non fosse in relazione con quello di cristallizzazione del semidrato. Solo dopo circa un'ora incominciavano a deporsi, nello spazio libero dei cristallini incrociati ad $\times$ riconoscibili facilmente per i loro caratteri ottici, quali cristalli di biidrato, e cristallini simili a forma di ciuffi venivano intanto man mano separandosi dall'estremità dei singoli cristalli di semidrato in via di disfacimento. Riferendomi però alle prove di presa per via calorimetrica, ho intuito che il lungo ritardo nella cristallizzazione era provocato da un eccesso di acqua presente, e perciò ho ripetuto i vari saggi impiegando una quantità piccolissima di acqua, che sotto forma di una goccia minuta facevo aderire al vetrino coprioggetti prima di capovolgerlo sulla polvere collocata sul portaoggetti; in queste condizioni si vedono subito i cristalli di semidrato come avvolti da una nube, disciogliersi successivamente e ben presto si inizia la separazione dei cristallini di biidrato che aumentano rapidamente ad occhio, formando dei gruppi a stella numerosissimi; le estremità di questi vengono poi ad incrociarsi in tutti i sensi, mentre si osserva contemporaneamente la riunione di parecchi cristalli per dar luogo alla formazione di geminati che si presentano colla forma caratteristica a ferro di lancia, o a coda di rondine (vedi Tavola II fig. 6 e 8); è importante rilevare che i geminati si sovrappongono a lamine incrociate alternate le une sulle altre. Tutto questo si verifica in un periodo di tempo di circa 15 minuti; man mano tutti i cristalli di semidrato facilmente riconoscibili per la loro birifrangenza, vanno diminuendo di volume fino a scomparire completamente, dopo un periodo di tempo più o meno lungo.

II. Il gesso comune, come vedemmo, appare al microscopio costituito in parte da cristallini primitivi molto birifragenti, e che ricordano il semidrato puro; ed in massima parte risulta formato da masse filamentose, pure molto birifrangenti, perfettamente simili per il loro aspetto e per i caratteri ottici alle masse ottenute dal biidrato puro a 145° e lasciato quindi esposto all'ambiente per qualche mpo.

La presa di questo materiale avviene in modo apparentemente molto diverso da quello osservato per il semidrato puro. Appena l'acqua arriva in contatto con gesso, la massa subisce una notevole contrazione su se stessa, e nell'interno di essa si osservano tanti piccoli alveoli ripieni di acqua dalla quale subito dopo incominciano a deporsi dei cristallini di biidrato che ben presto occupano tutto lo spazio occupato prima dall'acqua; questa a sua volta va man mano eliminandosi sotto forma di goccioline minute di vapore che si raccolgono alla parte superiore del vetrino coprioggetti. Subito dopo sia dalle estremità dei cristallini prismatici, sia dall'interno delle masse filamentose. vanno separandosi dei ciuffi a stella di cristalli aghiformi di biidrato; man mano questi aumentano di volume e si propagano attraverso la massa ancora indisciolta, che rimane in parte racchiusa fra questi; fra i cristalli aciculari lunghi e sottili vanno quindi deponendosi delle lamine a ferro di lancia di geminati, i quali presentano lo stesso aspetto di lamine alternate sovrapposte come nel caso del semidrato puro. Contemporaneamente a questo fenomeno in corrispondenza della massa ancora in parte indisciolta, nel campo libero vanno man mano deponendosi dei cristallini di biidrato, che dal principio costituiti da semplici bastoncini intersecantisi ad X, aumentano gradatamente di numero e di volume, per dar luogo alla formazione di nuove stelle costituite a loro volta di geminati. Questi fenomeni si verificano e si completano in 15 minuti circa, e a differenza di quanto avveniva per il semidrato puro. la apparizione dei primi cristalli di biidrato e la successiva cristallizzazione in geminati, si verifica presso a poco nello stesso periodo di tempo, qualunque sia la quantità di acqua che si fa arrivare in contatto del gesso ciò è quanto si è verificato anche nelle prove di presa nel vaso calorimetrico per il gesso ordinario, a differenza del semidrato puro trattato con peso uguale di acqua.

In modo perfettamente analogo al gesso ordinario si è comportata la massa filamentosa ottenuta riscaldando a 145° i cristalli del biidrato puro cristallizzato e lasciati quindi esposti all'ambiente fino alla formazione del semidrato. (Vedi Tavola I Fig. 2). Anche in questo caso l'acqua si raccoglie in numerose sferette nella massa porosa, e da quelle vanno man mano depositandosi i cristallini di biidrato, i quali determinano via via durante il loro deposito l'espulsione dell'acqua stessa.

III. L'anidrite ottenuta sia dal biidrato, che dal semidrato che dal gesso, mediante riscaldamento a 180°, si distingue dai campioni precedenti per la maggior quantità di acqua che assorbe data la sua maggiore porosità. Per l'impasto infatti di 100 gr. di anidrite, sono necessari circa 90 gr. di acqua.

Osservata al microscopio [1] al momento in cui la massa viene raggiunta dall'acqua, essa si contrae alquanto su stessa, mentre l'acqua viene rapidamente assorbita. Subito dopo, specialmente entro le masse filamentose dei cristalli primitivi di biidrato, si vedono formarsi dei grossi cristalli prismatici, molto probabilmente di semidrato, a contorni poco definiti e molto irregolari, con l'aspetto di tronchi di albero grossolanamente tagliati; in alcuni casi questi nuovi individui assumono una lunghezza considerevole, inoltrandosi attraverso la massa porosa circostante; l'acqua d'impasto rimane meccanicamente trattenuta sotto forma di numerose sferette, di dimensioni alquanto maggiori che non nel caso precedente. Per circa $^3/_4$ d'ora il materiale non subisce variazioni sensibili; solo la forma primitiva dei grossi cristalli va perdendo di nettezza e sembra che la massa vada disgregandosi nei nuovi e grossolani elementi formatisi nel suo interno; dopo questo periodo di tempo, ad ambedue le estremità di questi nuovi cristalli (se così si possono chiamare), vanno formandosi alcuni piccoli ciuffi a stella, caratteristici del biidrato, le cui dimensioni vanno rapidamente aumentando; nello stesso tempo anche la massa dei precedenti cristalli, si va suddividendo in tante lamine che risultano essere la continuazione degli aghi divaricanti formatisi all'estremo e che presentano qui, come dissi, l'aspetto di ciuffi; fra questi aghi compaiono successivamente delle lamine di geminati, però l'aspetto generale di queste cristallizzazioni a ciuffi e che dànno l'immagine di tanti covoni di paglia legati nel mezzo, è caratteristico dell'anidrite, ed è sensibilmente diverso dalle belle stelle aperte e regolari che si osservano nella presa del gesso ordinario. Di più l'acqua raccolta in sferette nell'interno della massa, lascia deporre a sua volta dei piccoli cristalli di biidrato, ma in tutti

[1] L'osservazione microscopica veniva fatta riscaldando il gesso alla temperatura di 180°, sopra un vetrino porta oggetti, quindi si copriva la polvere con un vetrino copri-oggetti, fissato su tre bordi con balsamo di Canadà, e dopo qualche minuto, sufficiente per il raffreddamento, si trattava con acqua.

i casi la quantità di questo che va mano deponendosi non arriva a riempire tutto lo spazio libero, per cui ne risulta una massa molto porosa; a presa completa quasi tutti i cristalli hanno subito la trasformazione accennata, mentre va completamente scomparendo la forma primitiva dei grossi cristalli filamentosi.

Dal confronto fra l'osservazione microscopica e l'andamento della temperatura durante la presa, risulta quindi molto probabile che idratando l'anidrite si formi dapprima il semidrato, il quale va poi man mano sciogliendosi per dare sul posto stesso il biidrato cristallizzato. La temperatura infatti sale in principio istantaneamente poichè la formazione di semidrato avviene senza previa soluzione; in questo primo periodo si ha una presa solo apparente del materiale. Il passaggio lento e successivo del semidrato al biidrato, avviene quindi in tanti punti localizzati intorno al semidrato stesso; a questa formazione lenta del biidrato, corrisponde il secondo innalzamento di temperatura osservato nella presa dell'anidrite, piccolo innalzamento che si protrae però per alcune ore mantenendo la massa ad una temperatura superiore a quella ambiente; e ciò perchè, essendo la malta già solidificata, la mobilità delle particelle è minore, e perciò la soluzione e l'idratazione del semidrato, avvengono lentamente e sul posto; a questa trasformazione corrisponde il vero periodo di presa dell'anidrite; ma si comprende come la primitiva solidificazione, impedisca alla massa di acquistare una grande coesione nel secondo periodo, e la maggiore quantità d'acqua iniziale, necessaria all'impasto, rende la malta molto porosa, come vedremo presto dai saggi di resistenza.

A conferma di queste osservazioni, ricordo che anche Van't Hoff [1] dalle sue determinazioni, deduce che al di sotto di 36° l'idratazione dell'anidrite solubile procede gradatamente colla formazione intermedia di semidrato; e che coll'anidrite naturale invece la formazione di questo composto intermedio non avviene, poichè la proprietà negativa dell'anidrite naturale per questo primo assorbimento di acqua, la protegge in modo particolare dalla sua trasformazione in gesso.

Osservazioni sulla presa del gesso. — Da tutti i saggi e le osservazioni riportate fino a questo punto, risulta in modo evidente come

[1] Loc. cit., pag. 216.

il principio generale ammesso da Le Chatelier sulla presa del gesso si confermi realmente in pratica. Ma la soluzione soprasatura, che si forma nei primi momenti dell'impasto del gesso, si conserva in questo stato per un certo tempo ed i primi cristalli di solfato di calcio con 2 mol. di acqua non si formano che lentamente, e tanto più tardi quanto maggiore è la quantità di acqua presente, e quanto più perfetta è la forma cristallina del semidrato. Ma dal momento in cui esiste un numero sufficiente di germi di biidrato, la precipitazione dalla soluzione soprasatura, procede molto rapidamente, e la soluzione semplicemente satura di biidrato, diventa di nuovo adatta a disciogliere nuove quantità di gesso semidrato; la parte che viene in tal modo disciolta, cristallizza a sua volta e così di seguito fino a che, durante il tempo relativamente breve dell'indurimento completo, la totalità del solfato di calcio ha potuto passare momentaneamente in soluzione.

Ciò del resto è quanto ci fa prevedere la regola delle fasi. La saturazione d'una soluzione, vale a dire la concentrazione della fase liquida corrispondente ad uno stato di equilibrio, dipende dalla natura dell'idrato messo a contatto della soluzione. Non si può infatti parlare di saturazione di una soluzione, facendo astrazione dalla natura del sale solido col quale quella viene a trovarsi a contatto, come non si può parlare di tensione di efflorescenza di un idrato salino, senza specificare la natura del prodotto della disidratazione più o meno completa di questo idrato.

Si tratta però di conoscere quale è la causa che determina la prima separazione del biidrato; partendo infatti dal semidrato puro cristallizzato, vedemmo che impiegando nel vaso calorimetrico un peso uguale di gesso e di acqua si è verificato che l'equilibrio del sistema semidrato, soluzione, vapore, si può mantenere per un tempo relativamente lungo, cioè di 1 ora e più, prima che si inizi dalla soluzione soprasatura il deposito di biidrato, e quindi la presa. Anche quando si faccia una soluzione di semidrato, in proporzione di 2 gr. di gesso in 250 cc. di acqua e si mantenga la soluzione perfettamente tranquilla, la precipitazione del 2Ac avviene molto lentamente, e non si inizia prima di 2 ore. Viceversa per il gesso cotto ordinario, come per quello ottenuto dal biidrato mediante cottura a 145° e successiva esposizione all'ambiente, anche impiegando parti uguali in peso di gesso e di acqua, dopo cinque minuti dall'impasto, inco-

mincia la separazione del biidrato, e quindi la presa procede in modo molto rapido; eppure la composizione chimica dei due materiali è perfettamente la stessa.

Dall'esame microscopico risulta invece che la struttura è completamente diversa; siamo quindi condotti ad ammettere che la struttura fisica abbia un'influenza molto grande sul fenomeno della presa del gesso.

In primo luogo è necessario ricordare che il passaggio dal semidrato al biidrato non avviene direttamente, ma bensì è necessaria dapprima la soluzione completa del primo perchè abbia luogo la precipitazione del secondo; mentre infatti il passaggio dalla forma triclina dell'anidrite solubile a quella del semidrato, avvieue direttamente, poichè il passaggio da un sistema di simmetria inferiore (triclino dell'anidrite) ad un sistema di simmetria superiore, sembra avvenire molto facilmente, invece il passaggio dalla forma cristallina (probabilmente esagonale) del semidrato a quella monoclina propria del biidrato, data la completa diversità di aggregazione molecolare, deve essere preceduta da una soluzione completa del semiidrato, e da questa soluzione si separa quindi cristallizzato il biidrato in aghi monoclini.

Orbene la precipitazione del biidrato dalla soluzione soprasatura ed in equilibrio col semiidrato, può venire determinata da parecchie cause. Il modo più semplice di provocare questa deposizione del biidrato è quello di aggiungere qualche germe del biidrato, stesso, perchè tosto, per la regola delle fasi, si inizi la precipitazione e quindi la idratazione del rimanente semidrato avvenga rapidamente. Così partendo dal semidrato puro e facendo un impasto di parti uguali in peso di acqua e semidrato, mentre quando si lasci il miscuglio in riposo è necessaria un'ora circa prima che si inizi la precipitazione, quando invece si aggiunga alla soluzione in equilibrio qualche germe di biidrato, la precipitazione incomincia subito ed ha luogo la presa; ciò si può rilevare dalla seguente esperienza, fatta nelle stesse condizioni delle precedenti.

Gesso $^1/_2$ Ac puro: gr. 10. Acqua: gr. 10.

Tempo in minuti	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura
0	20.9	14	21.4	27	25.5	40	29.4
1	»	15	21.6	28	25.9	41	»
2	»	16	21.8	29	26.3	42	»
3	»	17	22	30	26.8	43	»
4	»	18	22.3	31	27.3	44	29.35
5	»	19	22.6	32	27.7	45	29.3
6	20.95	20	22.9	33	28	46	29.2
7	»	21	23.2	34	28.3	47	29.1
8	21	22	23.5	35	28.5	48	29
9	»	23	23.9	36	28.8	49	28.9
10	»	24	24.3	37	29	50	28.8
11	»	25	24.7	38	29.2	60	27.9
12	A questo punto venne introdotto del pulviscolo di biidrato	26	25.1	39	29.3	3 ore	20.9 Presa ottima

Un'altra causa che può determinare la precipitazione del biidrato è invece l'evaporazione di una piccola quantità della soluzione. Qualora l'impasto venga fatto in un ambiente non troppo umido, come avviene comunemente, ed all'aperto, un piccolo aumento di temperatura che può provocare l'idratazione della prima parte del semidrato, determina anche una eliminazione di una piccola quantità di acqua; quando la soluzione è completamente satura di semidrato e perciò soprasatura rispetto al biidrato, è sufficiente l'evaporazione di questa quantità piccolissima di acqua, perchè dalla soluzione soprasatura si precipiti un po' di biidrato, il quale costituisce il germe che provoca la rapida precipitazione del rimanente sale e la successiva soluzione ed idratazione del semidrato fino a presa completa.

Una terza causa che può provocare l'inizio della precipitazione del biidrato dalla soluzione, soprasatura, è un aumento di temperatura al disopra di 37°; come è noto infatti, fino a questo punto il calore di soluzione del biidrato è negativo, al di sopra di 37° è positivo, e per ciò, in base al principio dell'*equilibrio mobile* di Van't Hoff, ne deriva che un aumento di temperatura al di sopra di 37° della soluzione soprasatura, determina la precipitazione dei primi

germi di biidrato, coi quali si inizia rapidamente la presa. Ciò si può provare facilmente preparando una soluzione satura di semidrato, e dividendo la soluzione in due parti; l'una conservata alla temperatura ordinaria non inizia che molto lentamente, e cioè dopo 1 ora e più la precipitazione del biidrato; l'altra, portata a b. m., alla temperatura di 37°, inizia tosto una precipitazione abbondante di biidrato, la quale si completa in breve tempo fino ad arrivare quindi alla soluzione semplicemente satura di biidrato.

Infine anche la semplice agitazione può provocare la precipitazione del biidrato dalla soluzione soprasatura.

Nel caso pratico della presa del gesso da muratori, molto probabilmente, queste cause non intervengono separatamente, ma bensì tutte insieme.

In questo caso tutta o quasi l'acqua d'impasto può venire più rapidamente a contatto del semidrato nell' interno della massa porosa dei cristalli, e perciò la soluzione e l' idratazione avvengono più rapidamente, e si giunge in minor tempo allo stato di soluzione sopra satura. Allora interviene ben presto una di quelle cause che provocano la prima precipitazione di biidrato, e che può essere sia l'eventuale presenza di biidrato, sia l'evaporazione di una traccia di acqua per un leggero innalzamento di temperatura, sia l'agitazione della massa, sia ancora la compressione del liquido nell'interno delle sferette, sia infine la possibilità che nell'interno delle singole sferette di liquido, si possa raggiungere per un istante in qualche punto quella temperatura alla quale la solubilità del biidrato diminuisce.

Solo quando la quantità di acqua di impasto supera il limite di quella che può venire assorbita dalla massa porosa del gesso, l'eccesso di acqua fa sì che la massa si mantenga fluida per più lungo tempo, e l'innalzamento di temperatura, e quindi la presa, ritardino alquanto.

Infine una delle cause, che secondo il mio parere, molto influisce sull'indurimento e sulla resistenza della malta di gesso, è la formazione, durante la cristallizzazione del biidrato, di numerosi cristalli geminati, i quali meglio assai che per semplice aderenza fra i singoli cristalli, concorrono a rendere molto compatta e solidale la massa solidificata. Avviene spesso infatti che il piano di geminazione non rimane confine fra i due individui, ma gli individui si estendono

anche al di là di esso, e lo sopravanzano, dando luogo a geminati compenetrati o incrociati, i cui individui mostrano completo sviluppo Inoltre si formano spesso dei geminati multipli che mostrano sui lati una ripetizione di angoli rientranti e salienti. (Vedi Tav. II Fig. 6 e 8).

Riassumendo tutte le osservazioni fatte fino a questo punto sulla presa del gesso, si può concludere che, con tutta probabilità, questo fenomeno deve procedere nel seguente modo:

Appena avvenuto l'impasto, per alcuni minuti (dipendenti dalla quantità di acqua impiegata) i due fenomeni di soluzione del semidrato e di idratazione dello stesso, si compensano a vicenda in modo che la temperatura rimane presso a poco costante fino a raggiungere il limite di soprasaturazione della soluzione, che come tale si trova assorbita nell'interno della massa porosa dei cristalli; una volta raggiunto questo limite, una delle cause precedentemente descritte determina la precipitazione dei primi germi di biidrato con formazione di geminati; allora, per la regola delle fasi, la precipitazione procede molto rapidamente, formandosi una specie di telaio intorno al quale verrà a fissarsi man mano il biidrato, e provocando con ciò una diminuzione di fluidità della malta; la soluzione solamente satura di biidrato è in grado allora di disciogliere e di idratare delle nuove particelle di semidrato, e siccome questi due fenomeni di precipitazione e di idratazione si producono rapidamente e simultaneamente, la temperatura incomincia a salire fino a tanto che sia concessa una sufficiente mobilità alle particelle liquide per provocare l'idratazione del semidrato, e fino a che inoltre sia presente un grande eccesso di quest'ultimo; l'aumento di temperatura e la deposizione di biidrato con aumento di volume, provoca contemporaneamente una rapida evaporazione dell'acqua di impasto, la quale, eliminandosi, deposita a sua volta il sale che conteneva disciolto; raggiunto il limite massimo il fenomeno diminuisce d'intensità, la temperatura discende lentamente, e la presa procede solo localizzata nei singoli punti della massa solida, ove trovansi ancora piccole quantità di semidrato indisciolto; man mano che l'acqua interposta meccanicamente va eliminandosi, essa abbandona al suo posto dei cristalli di biidrato, i quali concorrono a rendere più compatta la massa; una volta eliminata tutta l'acqua in eccesso (da 4 a 8 giorni) il fenomeno della presa cessa completamente e la malta raggiunge il massimo della sua resistenza.

***

Prove e saggi tecnici sul gesso. — Riferendoci a quanto abbiamo detto nell'introduzione, i dati finora noti intorno alle prove meccaniche sul gesso, sono molto limitati, e tali prove non sono corroborate da indicazioni sufficienti sulle condizioni nelle quali vien fatto l'impasto, nè su quelle riguardanti la conservazione dei provini, nè sulla finezza di macinazione ecc. ecc. Era quindi particolarmente interessante eseguire sul gesso alcuni saggi chimici sufficienti per stabilire il suo valore tecnico, ed inoltre dei saggi meccanici, che sebbene non completi nel presente lavoro, permettono però di fornire un indirizzo abbastanza preciso, per uno studio sistematico del gesso, da parte di un laboratorio di meccanica applicata alla resistenza dei materiali.

In primo luogo era necessario stabilire se l'eccesso di acqua impiegata per l'impasto del gesso, veniva completamente eliminata, oppure restava trattenuta meccanicamente nell'interno della malta.

Come è noto, una malta di gesso per alcuni giorni dopo l'impasto, manifesta al tatto un'impressione di forte umidità, che scompare dopo 5 o 6 giorni. Infatti mentre la soluzione del semidrato nell'acqua, determina una contrazione di volume, la precipitazione invece del biidrato provoca una dilatazione; poichè se si fa astrazione dall'acqua, e se si tien conto solo del volume occupato dai due sali: $CaSO_4 . 2H_2O$ e $CaSO_4 \, {}^1/_2 \, H_2O$, allo stato solido, e supposti senza pori, si deduce che 1 cc. di semidrato, fornisce cc. 1.406 di biidrato [1]; ora. se all'inizio della presa la deposizione del biidrato entro la massa semifluida, permette dapprima un aumento di volume, mediante l'allargamento dei suoi pori, quando invece si sia formato un telaio resistente di biidrato, che è quello che determina il primo indurimento della massa, la deposizione del biidrato con aumento di volume non può avvenire che dentro ai pori della massa semisolida, pori che sono occupati dall'acqua, e la pressione che così si sviluppa, insieme all'aumento di temperatura, provoca una espulsione rapida, allo stato di vapore, dell'acqua interposta meccanicamente, mentre si deposita per conseguenza del biidrato.

[1] Praticamente la dilatazione che subisce una malta di gesso coll'indurimento è circa dell'1 %.

Questa eliminazione di acqua è rapidissima durante il primo periodo di presa, ma si protrae poi fino a che la malta non contenga più al massimo che la quantità di acqua teorica, necessaria per la idratazione completa del gesso a biidrato, cioè il 20,93 %. Nella maggior parte dei casi anzi il tenore in acqua resta inferiore a questo limite; sia per le impurezze che può contenere il gesso, sia perchè delle particelle di semidrato possono eventualmente sfuggire all'idratazione.

Dalle determinazioni eseguite a tale scopo [1] risulta che mentre nella prima ora, durante l'innalzamento di temperatura provocato dalla presa iniziale la perdita di acqua è massima, questa perdita va poi gradatamente diminuendo, fino a cessare completamente dopo 4-5 giorni (tanto prima quanto più la massa è porosa) quando si sia raggiunto il limite teorico dell'idratazione completa del gesso.

Riusciva poi interessante di poter stabilire se il fenomeno della presa rapido ed intenso nei primi momenti per la relativa mobilità delle particelle, continui poi in varii punti localizzati anche nell'interno della massa solida fino a che è presente dell'acqua; questo si potè fare seguendo ancora una volta la presa del gesso col termometro, ed evitando l'evaporazione dell'acqua, poichè in tal caso la eventuale lenta idratazione del semidrato ancora presente nella massa già solidificata, doveva essere resa manifesta mediante un leggero aumento di temperatura sulla temperatura ambiente. Per procedere a questo saggio mi sono servito di due termometri identici corrispondenti, divisi in decimi; l'uno di questi venne immerso col suo bulbo in una bottiglia ermeticamente chiusa e contenente una malta di gesso formata con 100 gr. di gesso e 50 di acqua; l'altro in una bottiglia simile contenente solo 100 gr. di gesso; ciascuna delle due bottiglie venne collocata nell'interno di un'altra bottiglia piena di lana, e contenente al fondo del cloruro di calcio; i due recipienti infine vennero introdotti a loro volta in un'unica grande bottiglia, pure isolata con lana, e chiusa da un tappo, attraverso il quale uscivano solo le colonne dei due termometri. Quest'ultima bottiglia venne immersa in un grande bagno d'acqua, mantenuto in un ambiente a temperatura pressochè costante. Di tempo in tempo si faceva per confronto la lettura dei due termometri. Nella seguente tabella sono

(1) Vedi lavoro originale.

riportati i risultati dell'esperienza: in questa le colonne H indicano i tempi successivi, e le colonne T l'eccesso di temperatura della malta in confronto di quella del termometro campione.

H	T	H	T	H	T
Minuti 0'	0	h. 3.00	6°.40	Giorni 7	0.20
» 5'	0.90	» 6.00	3°.00	» 8	0.20
» 10'	2°.20	» 10.00	1°.60	» 9	0.20
» 15'	9°.30	» 24.00 (1 giorno)	0°.70	» 10	0.15
» 25'	14°.30	» 36.00	0.60	» 11	0.15
» 30'	15°.80	» 48 (2 giorni)	0.60	» 12	0.15
» 32'	15°.90	» 60	0.50	» 13	0.10
» 35'	15°.30	» 72 (3 giorni)	0.45	» 14	0.10
» 40'	15°.50	» 81	0.40	» 15	0.05
» 50'	14°.40	» 96 (4 giorni)	0.40	» 16	0.00
» 55'	13°.90	Giorni 5	0.30		
h. 1.20'	11°.80	» 6	0.25		

Dalla presente esperienza si deduce quindi che la presa del gesso procede lentamente ancora nella massa solidificata, fino a che un eccesso di acqua è presente; la rapidità di eliminazione dell'acqua dipende essenzialmente dalle condizioni di umidità dell'ambiente, e dal grado di porosità della malta; per cui la malta riuscirà tanto più compatta, e la presa sarà tanto più completa, quanto più l'evaporazione avverrà lentamente e quanto minore fu la quantità di acqua impiegata per l'impasto.

Di particolare importanza è quindi per una malta di gesso la determinazione della *porosità*. Questa si può fare come il solito, determinando la quantità di un liquido che la malta può assorbire; ma per avere dei risultati esaurienti, non è sufficiente di conservare per un certo tempo il gesso dentro al liquido, ma è necessario prima eliminare mediante una pompa tutta l'aria contenuta nei suoi pori. Come liquido di assorbimento è bene impiegare il petrolio. Per eseguire il saggio si conserva per qualche tempo il provino in ambiente secco o meglio nel vuoto, sopra H_2SO_4 concentrato, quindi si pesa, lo si introduce nel petrolio, e si provoca il vuoto nel recipiente. Si toglie quindi dal petrolio, si asciuga rapidamente con carta da filtro, e si ripesa. La differenza dà la quantità di petrolio assorbito, e dividendo questa per il peso specifico del potrolio (0,8), si ottiene la porosità in centimetri cubi; il numero così ottenuto si riporta a 100 cc. della malta perfettamente asciutta.

Per quanto riguarda la quantità di acqua necessaria all'impasto, si osserva praticamente che questa è massima per il gesso di recente cotto (per la presenza di anidrite solubile) e va poi gradatamente diminuendo a seconda dell'età del gesso, e del modo di conservazione. Il Van't Hoff [1] ha potuto dimostrare che il semidrato non è un composto stabile, e tende, sebbene molto lentamente, a trasformarsi, secondo l'equazione: $2(CaSO_4)_2 . H_2O = CaSO_4 . 2H_2O + 3CaSO_4$ in gesso biidrato, ed anidrite insolubile; questi due prodotti di alterazione del gesso cotto sono inerti, e perciò la malta formata con un gesso profondamente alterato, o male cotto, non può raggiungere una grande resistenza. È quindi molto interessante, dal punto di vista del valore tecnico di un gesso, il poter determinare in esso quale è la quantità che si trova allo stato di semidrato attivo, quale allo stato di biidrato, e quale infine allo stato di anidrite, solubile, o insolubile, o di gesso morto [2].

Questo saggio si può eseguire nel seguente modo:

Si essicca prima il campione per eliminare l'acqua igroscopica, riscaldandolo a 50°-60° per 2 ore, e poi lasciandolo raffreddare in essiccatore, sopra acido solforico di densità 1,40. Quindi si procede alle seguenti determinazioni:

I. Si determina dapprima l'*anidrite solubile* (la quale naturalmente, per quanto abbiamo veduto nella cottura del gesso, non può esistere che in un gesso cotto da pochissimo tempo) ponendo una quantità pesata del campione sotto una campana di vetro sopra un recipiente d'acqua, e conservandovela per 12 ore; si porta quindi entro ad un essiccatore sopra acido solforico concentrato di densità 1,40, fino a che il suo peso rimanga costante. Siccome gr. 136 di anidrite solubile, possono assorbire gr. 9,01 di acqua per dare il semidrato, così è sufficiente moltiplicare l'aumento di peso osservato per il fattore 15,11, per ottenere direttamente la quantità di anidrite solubile.

II. La quantità di *semidrato*, che è la parte veramente attiva del gesso, può venire determinata trattando un peso noto del campione asciutto, con un eccesso di acqua, in modo che non possa far presa, si copre la pasta per evitare l'evaporazione, e dopo 1 ora si

[1] Loc. cit. p. 280.
[2] Heusinger von Valdegg, loc. cit.

dissecca a 60°-65°, e si completa quindi l'essiccamento in un essiccatore sopra H_2SO_4 per 24 ore; si pesa quindi di nuovo il campione. Nel calcolo bisogna tener conto della quantità di acqua assorbita dall'anidrite solubile, eventualmente presente, per dare il biidrato; e precisamente per *n* gr. di anidrite solubile, sono necessari ($n \times 0,2647$) gr. di acqua per la sua trasformazione in biidrato. Si sottrae quindi questo prodotto dall'aumento di peso totale constatato nel campione, e la differenza corrisponde alla quantità di acqua assorbita dal semidrato presente; e siccome ad ogni 27,03 gr. di H_2O corrispondono gr. 145,17 di semidrato, si ottiene la quantità di semidrato nel campione, moltiplicando l'aumento di peso osservato (meno l'acqua assorbita dall'anidrite) per il fattore 5,3707.

III. Un terzo saggio del campione, essiccato come sopra, si pesa, si calcina per 10 minuti al calore rosso incipiente. La perdita di peso ci dà l'acqua totale.

Se questa perdita corrisponde all'acqua calcolata per il semidrato già noto, significa che il gesso è costituito tutto il semidrato; se invece quest'acqua è in eccesso, la differenza fra la perdita totale, e la quantità di acqua calcolata pel semidrato, rappresenta quell'acqua che è combinata col gesso allo stato di biidrato; per cui sapendo che 136 p. di $CaSO_4$ si combinano con 36 p. di H_2O per dare il biidrato moltiplicando la differenza per il fattore 3,777, si avrà direttamente nel prodotto, la quantità di biidrato. La differenza per arrivare a 100 p. sarà costituita da anidrite insolubile, o da gesso morto o da altre impurezze.

IV. Perciò si determina in un ultimo saggio del campione l'acido solforico totale, e dalla quantità di questo, riportato proporzionalmente alla quantità di anidrite solubile, di semidrato e di biidrato già note, si deduce se realmente la differenza è costituita da $CaSO_4$ anidro, ed inattivo, oppure da altre impurezze.

Il gesso allo stato commerciale da me impiegato conteneva il 7,69 % di acqua; dopo essiccamento a 50° e conservazione in essiccatore sopra acido solforico (D = 1,40) fino a costanza di peso, ha perduto 1,32 % di acqua; vale a dire si arrivò ad un tenore di 6,37 % di H_2O.

La composizione media quindi di questo gesso, privo di umidità [1], è la seguente:

[1] Vedi analisi a pag. 501.

$CaSO_4$	=	90,32
$CaCO_3$	=	1,82
$MgCO_3$	=	0,26
H_2O	=	6,37
Res. insol.	=	1,00
		99,77

Sottoponendo questo, ai saggi precedentemente descritti, si ebbero i seguenti risultati:

I	Determin.	Anidrite solubile	0 %
II	»	Semidrato	94,05 »
III	»	Biidrato	2,21 »
IV	»	Gesso morto	0,36 »

I *saggi meccanici* di resistenza da me fatti sopra varie malte di gesso, avevano principalmente lo scopo di stabilire:

I. Come variasse la resistenza del gesso col tempo;

II. Quale influenza poteva avere l'acqua ancora trattenuta meccanicamente nella malta;

III. L'influenza della finezza di macinazione;

IV. L'influenza esercitata da un ambiente umido durante la presa;

V. L'influenza della porosità proveniente dalla quantità di acqua d'impasto.

Quanto alle norme per la preparazione dei provini, ho seguito presso a poco le *prescrizioni normali* indicate per gli agglomeranti idraulici, colle seguenti osservazioni:

Per la finezza di macinazione ho impiegato un sistema di tre setacci rispettivamente di 60, 120 e 900 maglie per cm^2.

Per preparazione della *pasta normale,* che ha nel caso del gesso una grande importanza, ho proceduto nel seguente modo: Si pongono entro un mortaio di circa 20 cm. di diametro 100 cc. di acqua; si fa cadere poi un peso noto di gesso sull'acqua fino che la metà della superficie libera dell'acqua sia coperta con gesso asciutto; si impasta rapidamente con un pestello per 1 minuto, e colla pasta così ottenuta si riempie subito la scatola di ebanite dell'apparecchio di Vicat, lisciando con una cazzuola, la superficie. Dopo *due* minuti dall'impasto si fa discendere con precauzione e normalmente alla superficie della malta, la sonda cilidrica del dm. di 1 cm.; tale sonda deve arrestarsi

a 5 mm. dal fondo della scatola; non ottenendo tale risultato si ripete l'operazione rifacendo l'impasto con una quantità maggiore o minore di gesso; si esprime poi la composizione della *pasta normale* con *n* grammi di gesso su 100 cc. di acqua.

Il *tempo di presa* viene determinato facilmente collo stesso ago di Vicat.

Tutte le operazioni di impasto furono fatte ad una temperatura, sia del gesso, che dell'acqua che dell'ambiente, compresa fra 18° e 22°.

Con queste prescrizioni ho preparati diversi provini sia per saggi di trazione colla solita forma normale ad 8 della sezione minima di 5 cm², sia per saggi di compressione mediante cubi della sezione di 25 cm².

Nella preparazione di questi provini ho osservato inoltre le seguenti norme:

1) Uguale tempo di agitazione della massa.

2) Rapido riempimento degli stampi; perciò non impiegai ogni volta per l'impasto, che una quantità di gesso sufficiente circa per N. 3 cubi;

3) Lo stesso procedimento per il riempimento degli stampi e per allontanare le bolle d'aria.

4) Tutte queste operazioni venivano completate prima dell'inizio della presa.

5) La stessa temperatura durante la presa.

6) I provini venivano sformati dopo $^1/_2$ ora.

7) I provini venivano conservati nello stesso ambiente, (secco o umido).

La rottura dei cubi venne fatta con una macchina Ansler-Laffon, a motore elettrico, i saggi di trazione colla nota macchina automatica di Michaëlis [1].

Avendo riscontrato una differenza notevole sia nei saggi di trazione che in quelli di compressione nell'intervallo fra il terzo e quarto giorno, o fra il quarto ed il quinto si è potuto confermare dalla determinazione della quantità di acqua contenuta nei provini, che il salto notevole di resistenza corrisponde al periodo nel quale l'eccesso dell'acqua di impasto viene completamente eliminata (fino ad arrivare ad un tenore medio del 20 % di acqua); per cui si deduce che nella

[1] Per i varii saggi eseguiti vedi lavoro originale.

presa del gesso si raggiunge, dopo circa un'ora, una certa resistenza che si mantiene presso a poco costante ed anzi con leggera tendenza a diminuire fino a che è ancora presente dell'acqua interposta meccanicamente. Non appena questa acqua è completamente evaporata, lasciando al suo posto i cristalli di biidrato del quale era satura, la resistenza sale molto bruscamente per salire quindi lentissimamente fino al 28º giorno; quando perciò il tenore in acqua dei provini è disceso al limite pressochè teorico del 20,93 %, il gesso ha raggiunto all'incirca il massimo della sua resistenza.

Un'altra serie di prove venne eseguita per stabilire l'influenza che ha sulla resistenza del gesso, la finezza di macinazione. Come era naturale. in un materiale piuttosto grossolano, la idratazione avviene molto lentamente e la deposizione del gesso già idratato comprende dei noduli di gesso ancora attivo, i quali idratandosi successivamente provocano, con l'aumento di volume, una disgregazione della parte già solidificata. I risultati dei saggi di resistenza alla trazione ed alla compressione hanno confermato pienamente questa previsione.

Da altri saggi eseguiti si deduce ancora che la conservazione in locale umido e non troppo aerato, per qualche tempo dopo la presa, permette alla malta di gesso di raggiungere una maggiore resistenza.

La conservazione dei provini in soluzione satura di solfato di calcio, permette alle ultime traccie di gesso, sfuggite all'idratazione, di idratarsi e la malta raggiunge il massimo della sua resistenza.

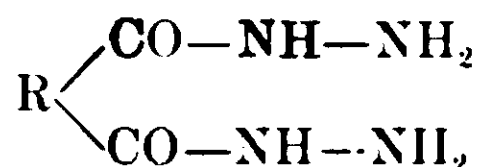
Un ultimo saggio sopra una malta di anidrite mi permise di rilevare come la presenza di anidrite solubile nel gesso, riesca dannosa, sia perchè la presa avviene in modo irregolare e non uniforme, sia perchè essa richiede una maggiore quantità di acqua d'impasto, la quale rende la massa molto porosa; e la resistenza naturalmente sta in ragione inversa della porosità della malta.

Roma — Laboratorio di chimica applicata ai materiali da costruzione della R. Scuola per gl'Ingegneri.

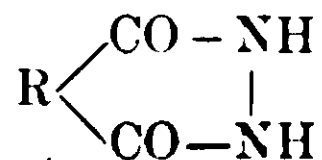
Sulle idrazidi cicliche degli acidi bibasici.

Nota di E. SERNAGIOTTO e MARIA DESSÌ PARAVAGNO

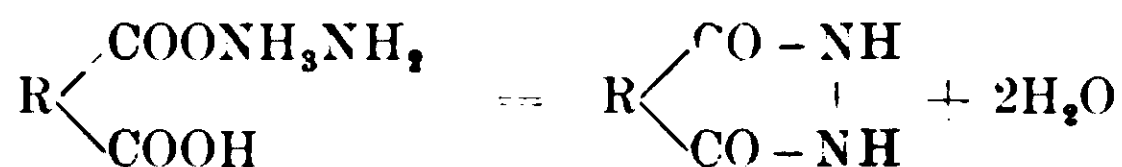
Le idrazidi degli acidi bibasici finora preparate coi metodi generali, corrispondono per la maggior parte alla formola generale:

$$R\begin{cases} CO-NH-NH_2 \\ CO-NH-NH_2 \end{cases}$$

tali, ad esempio, quelle degli acidi ossalico [1] malonico [2] succinico [3] suberico [4] ecc.

Qualche acido, come, ad esempio, il maleico [5] e lo ftalico, [6] danno invece idrazidi cicliche di formola

$$R\begin{cases} CO-NH \\ \quad\;\; | \\ CO-NH \end{cases}$$

Per vedere se tale tipo di idrazide esistesse anche per altri acidi, ne tentammo la preparazione con un metodo che differisce da quelli sinora impiegati.

Partendo dal sale monobasico di idrazina degli acidi esaminati, abbiamo eliminato, per semplice riscaldamento, due molecole di acqua da ogni molecola di sale, ottenendo le idrazidi cercate, secondo l'equazione:

$$R\begin{cases} COONH_3NH_2 \\ COOH \end{cases} = R\begin{cases} CO-NH \\ \quad\;\; | \\ CO-NH \end{cases} + 2H_2O$$

L'idrazide ftalica ottenuta con questo metodo corrisponde esattamente a quella preparata dai Curtius dall'anidride ftalica e dall'idrato di idrazina.

Dal sale di idrazinio dell'acido ossalico, ottenemmo un'idrazide di proprietà perfettamente analoghe a quelle della ftalidrazide e

(1) Schwann. J. pr. Ch., LII, 225.

(2) Schöfer e Schwann. J. pr. Ch., LI. 187; Richmann Ber., XXVII, 660.

(3) Schöfer e Schwann. loc. cit.

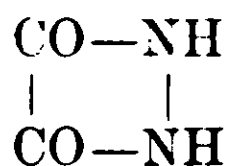
(4) Curtius e Clemm. Ber., XXIX, 1166.

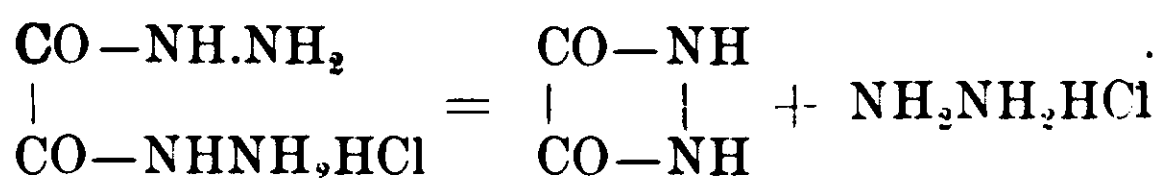
(5) Curtius e Försterling. J. pr. Ch., LI, 391.

(6) Curtius e Försterling. loc. cit., 51-376. Davidis. J. pr. Ch. II. 54, XX 72.

corrispondenti pure a quelle dell'Idraziossalile [1] che si origina per riscaldamento del cloridrato dell'idrazide ossalica.

Per tale ragione riteniamo che all'idrazossalile debba spettare la formola

$$\begin{array}{l} CO-NH \\ | \quad\;\; | \\ CO-NH \end{array}$$

anzichè la formola doppia, in modo che la sua formazione avverrebbe secondo la equazione

$$\begin{array}{l} CO-NH.NH_2 \\ | \\ CO-NHNH_2HCl \end{array} = \begin{array}{l} CO-NH \\ | \quad\;\; | \\ CO-NH \end{array} + NH_2NH_2HCl$$

Idrazide dell'acido ossalico. — Gr. 25.2 di acido ossalico si sciolgono in cmc. 200 di acqua, la soluzione si scalda leggermente, indi si aggiungono gr. 13,6 di idrato di idrazina. Quasi subito cominciano a separarsi ciuffi di cristalli aciculari, lucenti, che si raccolgono alla pompa. Analizzati grezzi, dopo essiccamento alla stufa a 100°, dove non perdono peso, danno:

Sost. gr. 0.1468.

N. cmc. 2958 (H—h=735.3mm. T=25°).

N. gr. 0.032145 N °/₀ 21.89.

Calcolato per $C_2H_6O_4N_2$: N °/₀ = 23.0.

Di questi, gr. 0,4438 si scaldano lentamente in bagno d'aria, in un tubo ad U, in cui passa una lenta corrente di aria secca. Verso i 150°, la sostanza comincia a perdere lentamente acqua ed ingiallisce quando la disidratazione è quasi completa. L'acqua raccolta ha reazione leggermente alcalina e precipita leggermente la barite. Quando nella parte fredda del tubo ad U non si raccoglie più acqua, si sospende l'operazione, si pesa il tubo e si ricomincia il riscaldamento fino a peso costante. Quando questo è raggiunto, la perdita in peso è di gr. 0.1414, ossia del 31.8 °/₀.

Calcolato per due molecole di acqua:

$$C_2H_6O_4N_2 = C_2H_2O_2N_2 + 2H_2O$$

H_2O °/₀ 29 50. L'eccesso sembra dato dalla piccola quantità di anidride carbonica che si sviluppa.

La sostanza ha conservata la primitiva forma cristallina, ma gli

[1] Curtius I. pr. Ch., LII, 225.

aghetti sono diventati opachi, giallognoli, friabilissimi e si triturano facilmente in polvere finissima. Questa è insolubile in modo quasi assoluto in acqua, acidi diluiti inorganici, acido acetico, alcool, etere, ecc. In soluzione diluita, con potassa si colora in giallo, sciogliendosi. È facilmente solubile in ammoniaca, colla quale può dare soluzioni abbastanza concentrate, le quali precipitano in giallo colla potassa. La soluzione ammoniacale, per aggiunta di alcool, precipita abbondantemente, in massa fioccosa, gelatinosa, che, centrifugata e lavata, dopo essiccamento in stufa a 100° e successiva triturazione, si presenta in polvere giallognola, amorfa, solubile in acqua.

Si può precipitare il sale potassico da questa soluzione anche col cloruro potassico. Con $AgNO_3$ precipita in giallo ma per ulteriore aggiunta di reattivo, il precipitato diventa bianco. Riduce il Fehling, colorandosi in verde assai intenso. Se si tratta la soluzione ammoniacale con un sale di rame, precipita il sale di rame, verde, gelatinoso, stabilissimo. Le soluzioni alcaline precipitano facilmente cogli acidi ed il precipitato è una massa voluminosa, gelatinosa, bianca, che, centrifugata e purificata per successive soluzioni e riprecipitazioni, si può seccare in stufa, ottenendone una polvere finissima, amorfa, leggermente giallognola, che analizzata dà:

Sost. gr. 0.0891.

N. cmc. 25.9 (H—h=733; T = 25.5).

N. gr. 0.02776.

Sost. gr. 0.4103. CO_2 gr. 0.4070. H_2O gr. 0.0999.

Idrazide dell'acido succinico. – Gr. 11,8, di acido succinico si sciolgono in cmc. 300 di acqua e nella soluzione si versano rapidamente gr. 5,00 di idrato di idrazina. La soluzione si svapora quasi completamente. Il residuo bianco cristallino si raccoglie alla pompa e si secca alla stufa a 100°, dopo averlo triturato e digerito con alcool, per eliminare l'eccesso di acido succinico che eventualmente vi si trovasse.

Analizzato dà:

Sost. gr. 0.1208.

N. cmc. 21.74 (H=759,5 T=25.0°).

N. gr. 0.022718; N % 18,80.

Calcolato per $C_4H_{10}O_4N_2$: N % 18.6.

Gr. 1.4742 si scaldano lentamente a bagno d'aria. Verso i 140° la massa fonde e comincia a decomporsi. Nella parte superiore del

tubo si raccoglie acqua leggermente alcalina. Quando si giunge a peso costante, la perdita in peso è di gr. 0.3472. pari a 23.55 $^0/_0$.

Calcolato per la reazione $C_4H_{10}O_4N_2 = C_4H_6O_2N_2 + 2H_2O.H_2O$ $^0/_0$ 24.00.

Si ottiene per residuo una sostanza leggermente rosea, insolubile in acqua, alcool ed etere, in acido cloridrico diluito ed in ammoniaca.

Si scioglie in potassa. Riduce il Fehling. Sciolta nella quantità minima di potassa dà con nitrato di argento ammoniacale un precipitato bianco instabile. Le acque madri depositano alla superficie uno specchio di Ag. metallico.

Analizzata, dà $^0/_0$:

Calcolato per (CHON)n: C 27.9 ; H 2.3. N 32.6 ;

Trovato: C 27.05 ; H 2.70 ; N 31.15.

(É da notarsi che il prodotto, per la sua insolubilità, è di difficilissima purificazione).

Dati i risultati analitici e la sua genesi, l'unica formola da prendere in considerazione è la (CHON)n

Fatto bollire a lungo con acido cloridrico assai diluito, in parte si idrolizza, ma molto lentamente, ed allora nella soluzione si hanno le reazioni dell' idrazina (Riduz. del Fehling) e dell' acido ossalico.

Con $CaCl_2$, con idrato di bario non si ottiene nelle stesse condizioni l'idrolisi, perchè si forma invece il sale di Bario, giallo, completamente insolubile. Da questo infatti con acido cloridrico si rigenera la sostanza primitiva.

Trattando con acqua di bromo questa sostanza, essa si scioglie facilmente, con sviluppo di gas. La soluzione, svaporata, dà un residuo cristallino solubile facilmente in acqua, insolubile in alcool.

Sost. 0.1610.

N. cmc. 36.3 (H = 762.9, T = 27°,5).

N. gr. 0.038765 N $^0/_0$ 24.07.

Calcolato per $C_4H_6O_2N_2$: N $^0/_0$ 24,38.

Idrazide dell'acido ortoftalico — Gr. 16,6 di acido ortoftalico, finamente divisi, si sospendono in 200 cmc di acqua e si addizionano di gr. 5 di idrato di idrazina.

L'acido si scioglie completameute, indi cominciano a separarsi cristalli allungati, bianchi, poco solubili in acqua fredda, più a caldo. Riduce stentatamente il Fehling a freddo, energicamente a caldo.

Dopo digestione e trituramento con alcool, si raccoglie alla pompa e si secca a 100°. Analizzato, dà:

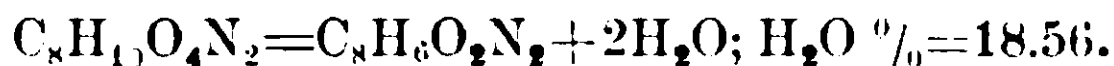
Sost. gr. 0.1264.

N cmc. 15.49 (H—h=734,52 T = 26°).

N. gr. 0.01660 N % 13.13.

Calcolato per $C_8H_{10}O_4N_2$: N % 14.1.

Gr. 1.0800 si scaldano in bagno d'aria, fino a peso costante, verso 190°-200°. Si raccoglie acqua leggermente alcalina nella parte superiore del tubo, ove sublimano alcuni cristallini aciculari, probabilmente di anidride ftalica. La massa imbrunisce leggermente. La perdita in peso è di gr. 0.1842, pari a 17.05 %. Calcolato per la reazione:

$$C_8H_{10}O_4N_2 = C_8H_6O_2N_2 + 2H_2O;\ H_2O\ \% = 18.56.$$

Il prodotto ottenuto è facilmente polverizzabile, giallognolo, insolubile negli acidi diluiti. Si scioglie facilmente negli alcali diluiti colorandosi in giallo. Dalle soluzioni alcaline precipita per aggiunta di acidi, in massa gelatinosa bianca, che si separa alla centrifuga. La soluzione ammoniacale precipita con nitrato di argento in giallo, poi, per aggiunta di eccesso di reattivo, il precipitato diventa bianco.

Il sale di potassa cristallizza facilmente dalle sue soluzioni, per aggiunta di alcool, in lunghi aghi gialli. Il composto è identico a quello che si ottiene col metodo di Curtius già citato, facendo agire, cioè, l'idrato di Idrazina sulla soluzione alcoolica di anidride ftalica, che ripreparammo per farne il confronto. E assai interessante l'identità di comportamento che si nota fra l'idrazide ftalica ottenuta in questi modi e l'idrazide ossalica che preparammo collo stesso metodo.

Cagliari — Istituto di Chimica generale della R. Università.

Della ossidazione anodica dell'ammoniaca in ambiente alcalino in presenza di sali di argento.

Nota di G. SCAGLIARINI.

W. Traube e Biltz (¹) osservarono che si può ossidare anodicamente l'ammoniaca a nitrito e nitrato in una soluzione contenente alcali libero, qualora l'elettrolita contenga disciolto contemporaneamente un sale ramico. Essi trovarono che nei primi stadi della elettrolisi ha luogo principalmente il fenomeno $NH_3 \rightarrow HNO_2$ poi viene improvvisamente un momento in cui subentra il fenomeno $HNO_2 \rightarrow HNO_3$ e prende talmente il sopravvento che la massa di nitrito precedentemente formatasi scompare completamente con formazione di nitrato.

La spiegazione del fenomeno fu data da Müller e Spitzer (²) i quali osservarono che questo avviene perchè la soluzione alcalina anodica s'impoverisce durante il corso della elettrolisi di alcali libero, sia per neutralizzare l'acido nitroso che si forma, sia per migrazione al catodo, ma che qualora si mantenga pressocchè costante la concentrazione dell'alcali nella soluzione anodica, il processo $NH_3 \rightarrow HNO_2$ non può subire variazioni, e però si ha formazione costante di acido nitroso. In una nota (³) precedente ossidando coll'ossigeno anodico l'ammoniaca in ambiente acido e in presenza di sali d'argento, avevo fatto notare che si formava esclusivamente acido nitrico e neppure traccie di acido nitroso; ciò del resto era naturale giacchè non erano presenti sostanze basiche libere che potessero fissare gli stadi intermedi della ossidazione che a traverso l'acido nitroso dovevano condurre alla formazione dell'acido nitrico. Se però l'ossidazione fosse avvenuta in ambiente alcalino era molto probabile che essa si fosse arrestata ad acido nitroso come già Traube e Biltz (l. c.) avevano dimostrato avvenire in presenza dei sali ramici; tanto più che questa mia supposizione era appoggiata dal fatto che Kempf (⁴) ossidando l'ammoniaca coi persolfati in ambiente alcalino

(¹) Berichte, III, 3130 (1904).

(²) Berichte, I, 778 (1905); id. id., 1188 (1905).

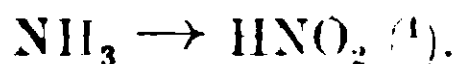
(³) Gazz. Chim. Ital., I, 30 (1913) — Nella quinta ultima riga di detta pagina si deve leggere: .... trovò che in presenza di un sale di argento e con eccesso di sale ammonico tutto l'ossigeno attivo del persolfato va ad ossidare l'ammoniaca ad acido nitrico ed in piccola parte ad azoto.

(⁴) Berichte, 38, pag. 3972-74 (1905).

e in presenza di sali d'argento, aveva ottenuto piccolissime quantità di nitrito; ora è nota la grandissima somiglianza di comportamento dell'ossigeno dei persolfati con quello che durante l'elettrolisi si svolge al polo positivo. Difatti il mio modo di vedere ebbe nell'esperienza piena conferma; sicchè mi parve interessante studiare l'influenza che poteva avere su tale reazione la concentrazione dell'ammoniaca sottoposta alla ossidazione, la concentrazione del catalizzatore e se anche in questo caso la concentrazione dell'alcali libero avesse la stessa influenza nel fenomeno di quella che Müller e Spitzer (l. c.) verificarono avere nel corso delle loro esperienze; se infine si potessero avere rendimenti notevoli di acido nitroso e quali fossero le condizioni più favorevoli di esperienza.

Nel corso di queste esperienze mi servii di un bicchiere dell'altezza di mm. 143 e del diametro di mm. 82 entro cui stava un vaso poroso dell'altezza di mm. 126, del diametro interno di mm. 49 e dello spessore di 4 mm. circa. L'interno della cellula costituiva lo spazio anodico, ed in esso era contenuto una soluzione ammoniacale che teneva disciolto del solfato di argento. Lo spazio anulare fra il vaso da pile ed il bicchiere era pieno della soluzione catodica costituita da una soluzione di ammoniaca alla medesima densità di quella contenuta nel vaso poroso. Gli elettrodi di platino erano gli stessi che mi servirono altra volta per esperienze analoghe, e cioè l'anodo di forma cilindrica della superficie di cm.^{2} 45, il catodo costituito di una lamina della superficie complessiva di cm.^{2}54. L'acido nitroso che si formava nell'ossidazione fu dosato col metodo di Lunge e più precisamente si procedeva così: una porzione nota del liquido anodico defecata e acidificata fortemente con acido solforico veniva riscaldata a 60°, poscia in essa si faceva gocciolare una soluzione normaldecima di permanganato potassico, sino a colorazione rosea persistente. Per l'acido nitrico invece si procedeva in tal maniera: tirata a secco, previa alcalinizzazione, una quantità nota di liquido anodico si dosava in essa col metodo di Schulze e Tiemann l'azoto nitroso e nitrico e per differenza, essendo noto col metodo di Lunge l'azoto nitroso, si aveva l'azoto nitrico.

Influenza della concentrazione della ammoniaca nel processo

$NH_3 \rightarrow HNO_2$ [1].

[1] La presente e le seguenti tabelle stanno a rappresentarci la quantità totale di acido nitroso formatasi durante l'ossidazione, sia per la presenza dei sali di argento, sia, in quantità piccolissima, per azione deg alcali disciolti nel liquido anodico.

Liquido anodico. — Cm.^{3} 200 di soluzione ammoniacale, successivamente a diverse concentrazioni, contenenti gr. 1 di solfato d'argento e cm.^{3} 20 di potassa caustica al 25 %.

Liquido catodico — Soluzione di ammoniaca di concentraziona uguale a quella contenuta all'anodo.

Temperatura: 30° circa.

Intensità di corrente: A. 2.5 - Caduta di potenziale 20 volts.

Durata dell'esperenza: ore 3.

Cm.^{3} 200 di NH_3		$KMn\,O_4\,N/_{10}$ impiegato	Quant. di HNO_2 formatasi per 200 cm.^{3} di NH_3	Rendim. di HNO_2 per 100 parti di NH_3 gazosa
Densità	gr.	cm^3	gr.	gr.
900	58	11,5	0,027052	0,046642
950	24	21,0	0,04940	0,20585
975	12	41,75	0,09821	0,81844
987	6	160,0	0,3764	6,23

Come risulta da questa tavola la maggior concentrazione dell'ammoniaca ostacola notevolmente il processo catalitico ossidativo ad acido nitroso; difatti il rendimento di esso usando una soluzione ammoniacale al 3 % è oltre cento volte più grande di quello che si ha usando ammoniaca al 29 %.

Influenza della concentrazione dell'alcali libero nel processo $NH_3 \twoheadrightarrow HNO_2$.

Liquido anodico. — Cm.^{3} 200 di soluzione ammoniacale al 3 % contenente gr. 1 di solfato di argento e successivamente cm.^{3} 10, 20, 30 di potassa al 25 %.

Liquido catodico. — Soluzione di ammoniaca al 3 %.

Temperatura: 30° circa.

Intensità di corrente: A. 2.5 - Caduta di potenziale 20 volts.

Durata dell'esperienza: ore 3.

KOH al 25 %	$KMn\,O_4N/_{10}$ impiegato	Quantità di HNO_2 formatasi	Rendim. di HNO_2 per 100 parti in peso di NH_3 gazosa
cm.^{3}	cm.^{3}	gr.	gr.
10	5,15	0,012115	0,20191
20	160,00	0,3764	6,23
30	235,00	0,5528	9,2136

Il rendimento in acido nitroso cresce col crescere della concentrazione dell'alcali libero. A grandi concentrazioni di potassa però avviene quasi esclusivamente il processo $NH_3 \rightarrow HNO_2$, mentre a piccola concentrazione prende il sopravvento l'altro $HNO_2 \rightarrow HNO_3$ analogamente a quello che si verifica in presenza di sali di rame come dimostrarono Müller e Spitzer. Questo vedesi chiaramente quando si confrontino i risultati della tavola precedente con quelli qui sotto riportati. Infatti il metodo Schulze e Tiemann (azoto nitroso e nitrico) eseguito su campioni prelevati dal liquido contenente 30 cm.^{3} della soluzione di potassa che ci rappresenta il miglior rendimento in contenuto di acido nitroso, non dà valori per l'azoto totale (nitroso e nitrico) molto differenti di quelli che si ottengono eseguendo lo stesso processo su campioni del liquido contenente 10 cm.^{3} di potassa e che fornì la minor quantità di acido nitroso.

Determinazione dell'azoto nitroso e nitrico eseguito su campioni del liquido contenente gr. 0,5528 di HNO_2.

Azoto nitroso e nitrico (Schulze e Tiemann) gr. 0,1866

Azoto nitroso gr. 0,1649

Differenza rappresentante l'azoto nitrico gr. 0,0217.

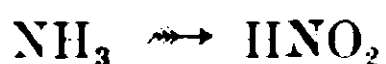
Determinazione dell'azoto nitroso e nitrico eseguito su campioni del liquido contenente gr. 0,012115 di HNO_2.

Azoto nitroso e nitrico (Schulze e Tiemann) gr. 0,178600

Azoto nitroso gr. 0,003618

Differenza rappresentante l'azoto nitrico gr. 0.174982.

Influenza della temperatura nel processo

$$NH_3 \rightarrow HNO_2$$

Liquido anodico. — Cm^3 200 di soluzione ammoniacale al 3 %$_0$ contenente gr. 1 di solfato d'argento e 30 cm.^{3} di potassa caustica al 25 %$_0$.

Liquido catodico. — Soluzione d'ammoniaca al 3 %$_0$.

Intensità di corrente: A. 2,5 - Caduta di potenziale 20 volts.

Durata dell'esperienza: ore 3.

Temperatura	$KMnO_4$ N/$_{10}$ impiegato	Quantità di HNO_2 formatosi	Rendim. in HNO_2 per 100 parti in peso di NH_3 gazosa
	cm.^{3}	gr.	gr.
2°	182,0	0,42813	7,1360
30°	235,0	0.55280	9.2136
52°	247,5	0,58223	9,7040
78°	70,0	0.16467	2,7445

Il rendimento dell'acido nitroso aumenta coll'aumentare della temperatura raggiungendo un massimo a 52° poscia si ha una brusca diminuzione tale che a 78° il rendimento scende a un quarto di quello che si aveva a 52°. Questo è logico quando si pensi che specialmente a temperatura relativamente elevata in presenza di ossigeno attivo i nitriti hanno tendenza ad ossidarsi a nitrati ed in una nota precedente avevo già fatto notare che ossidando anodicamente l'ammoniaca in ambiente acido a 70° circa si ha un aumento fortissimo nel rendimento dell'acido nitrico.

Influenza della concentrazione del catalizzatore nel processo

$$NH_3 \rightarrow HNO_2$$

Liquido anodico. — Cm.³ 200 di soluzione ammoniacale al 3 % contenente cm.³ 30 di potassa caustica al 25 % e successivamente gr. 0,50, 1, 1,50, 2 di solfato d'argento.

Liquido catodico. — Soluzione ammoniacale al 3 %.

Intensità di corrente: A. 2,5 - Caduta di potenziale 20 volts.

Temperatura: 30° circa.

Durata dell'esperienza: ore 4.

Ag_2SO_4	$KMnO_4$ N/10 impiegato	Quantità di HNO_2 formatosi	Rendim. in HNO_2 per 100 parti di NH_3 gazosa
gr.	cm.³	gr.	gr.
0,50	277,5	0,6528	10,280
1,00	297.0	0,68454	11.405
1,50	304,0	0,7152	11,920
2,00	304,0	0,7152	11,920

Sino alla concentrazione di grammi 1,5 di solfato d'argento in 200 cm.³ di liquido anodico il rendimento di acido nitroso aumenta, quantunque non molto sensibilmente, coll'aumentare della quantità del catalizzatore disciolta, oltre questa concentrazione la quantità di acido nitroso resta invariata. Occorre vedere se con maggiore densità di corrente nelle stesse condizioni si possono ottenere anche maggiori quantità di acido nitroso. Ciò è al presente oggetto di nuove ricerche, i di cui risultati saranno a suo tempo comunicati.

Bologna — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente.

Nota VIII di L. MASCARELLI e G. BRUSA.

Le ricerche finora da noi compiute [1] sulla tendenza mostrata dallo iodio plurivalente a formare nuclei eterociclici unendosi col carbonio, hanno dimostrato, che la chiusura del nucleo mediante lo iodio avviene con facilità quando l'anello, che si prevede debba formarsi, è costituito da cinque termini.

Sono esempi di tali sostanze eterocicliche: l'idrato di difenileniodonio [2] l'idrato di p-ditolileniodonio [3] l'idrato di m-ditolileniodonio [4] sostanze, che sono assai stabili sotto forma di sali. Invece le esperienze fatte collo stesso scopo nella serie del difenilmetano [5] non ci hanno ancora fornita una prova certa della formazione di nuclei eterociclici costituiti da cinque atomi di carbonio ed uno di iodio.

Tornava quindi naturale il pensare, che anche nella serie dei dinaftili si sarebbe riscontrato un contegno analogo a quello dei derivati del difenile, i quali contengono due atomi di iodio nelle due posizioni *orto* rispetto al legame, che unisce i due nuclei fenilici.

Le ricerche nella serie del dinaftile furono intraprese con quelle sostanze di cui già si conosceva la tendenza a formare nuclei eterociclici contenenti però il gruppo iminico in luogo dello iodio (naftocarbazoli), perciò si incominciò coi derivati dell'α-α'-dinaftile, del quale si sa che il derivato contenente due gruppi aminici in posizione β-β'-passa facilmente al relativo naftocarbazolo [6].

Tentammo la chiusura del nucleo eterociclico seguendo il metodo da noi più volte applicato con successo in casi simili, cioè applicammo la reazione diazoica al β-β'-di-amino-α-α'-dinaftile (V) e

(1) Nota VII. Rend. R. Acc. Lincei, *21*, II, 617 (1912) e Gazz. ch. it., *43*, I, 26 (1913).

(2) Mascarelli e Benati, Gazz. ch. it., *38*, II, 619 (1908).

(3) Mascarelli e Pirani, Gazz. ch. it., *41*, I. 68 (1911).

(4) Mascarelli e Cerasoli, Gazz. ch. it., *42*, I, 101 (1912).

(5) Rend. R. Acc. Lincei, *19*, II, 338 (1910) e Gazz. chim. it., *42* I, 75 (1912): Rend. R. Acc. Lincei, *21*, I, 145 (1912) e Gazz. ch. it., *42*, I, 623 (1912).

(6) Ber. d. d. ch. Ges., *36*, 4155, 4160 (1903)

scomponemmo poi con ioduro potassico il derivato tetrazoico così ottenuto.

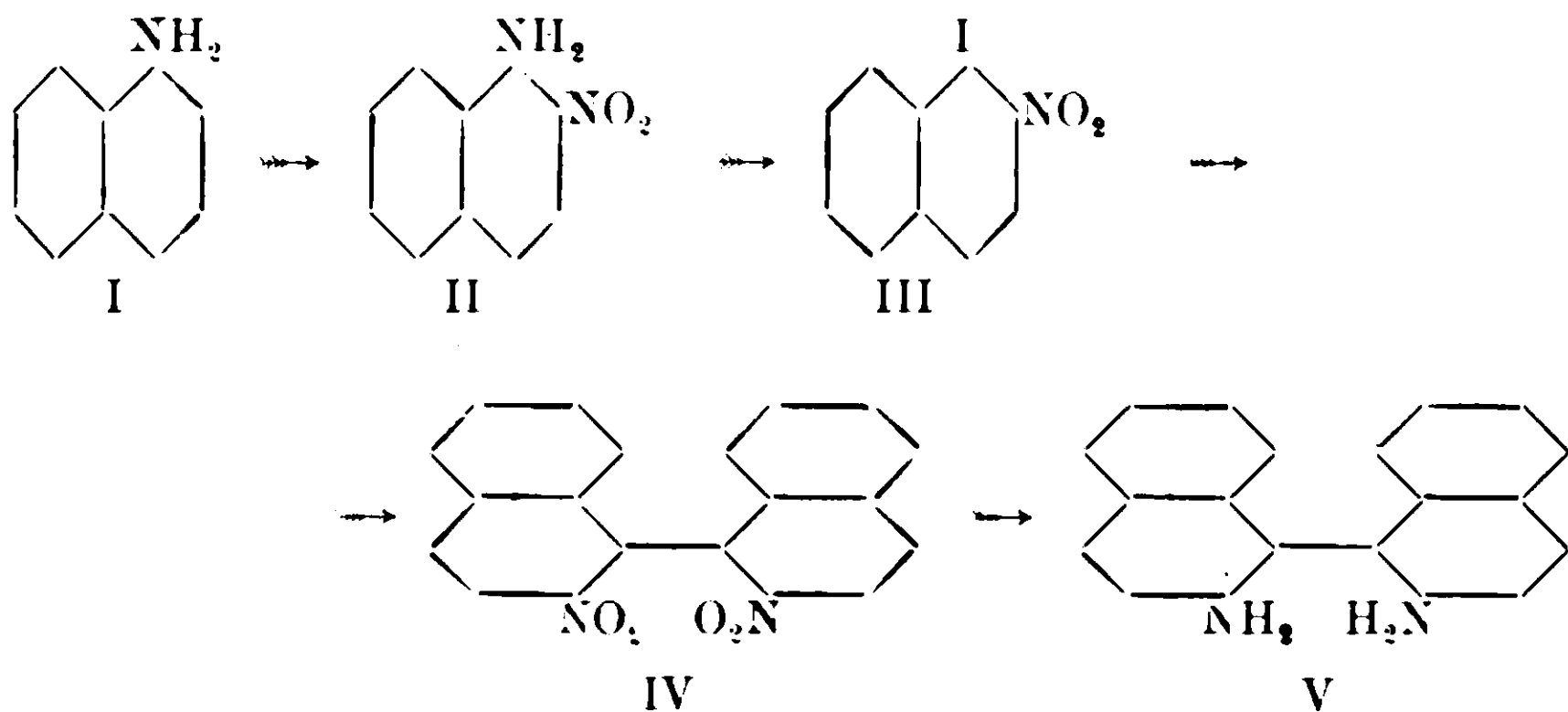
Diciamo subito che per tale via non si riesce ad ottenere direttamente la presupposta base dinaftileniodonica, ma solo il β-β'-di-iodio-α-α'-dinaftile (XI). Possiamo inoltre ancora aggiungere, che neppure seguendo la via più lunga, cioè quella di fare assorbire quattro atomi di cloro al diiodiodinaftile e poi trasformarlo in derivato iodoso o iodilico, indi trattare con ossido d'argento umido [1] pare si possa raggiungere lo scopo. Infatti da alcune prove, che però hanno bisogno di essere ripetute e controllate, perchè ci rimaneva a nostra disposizione assai poca sostanza, sembra che il β-β'-di-iodio-α-α'-dinaftile abbia la proprietà di assorbire e con difficoltà solo due atomi di cloro, per dare un bicloruro (XII) invece del tetracloruro di diiodoso-dinaftile.

Ad ogni modo il problema immediato, che ci si presentava, era quello di preparare in sufficiente quantità il β-β'-di-amino-α-α'-dinaftile (V).

Anzitutto cercammo di ottenerlo col processo analogo a quello già seguito per avere i corrispondenti derivati nella serie del difenile, e che riassumiamo nel seguente schema:

NH_2 NH_2, NO_2 I, NO_2

I → II → III →

→ IV (NO_2 O_2N) → V (NH_2 H_2N)

Senonchè si vide tosto che la preparazione di grande quantità di α-amino-β-nitro-naftalina (II) richiedeva troppo tempo, poichè oltre, al fatto che si riesce ad effettuare la nitrazione della α-naftilamina (I) in posizione β solo se prima se ne prepara l'acetilderivato, avviene,

[1] Mascarelli e Benati, l. c.

come fu notato da Lellmann e Remy (1) che nella nitrazione dell'acetilnaftilamina si forma anche buona quantità di derivato nitrato in posizione *para*, il quale, a sua volta, è capace di fornire colla α-acetilamino-β-nitronaftalina un prodotto d'addizione. da cui si separa solo con un processo (2) abbastanza lungo. Abbiamo avuto occasione di ripetere le esperienze del Lellmann e possiamo riconfermare i risultati.

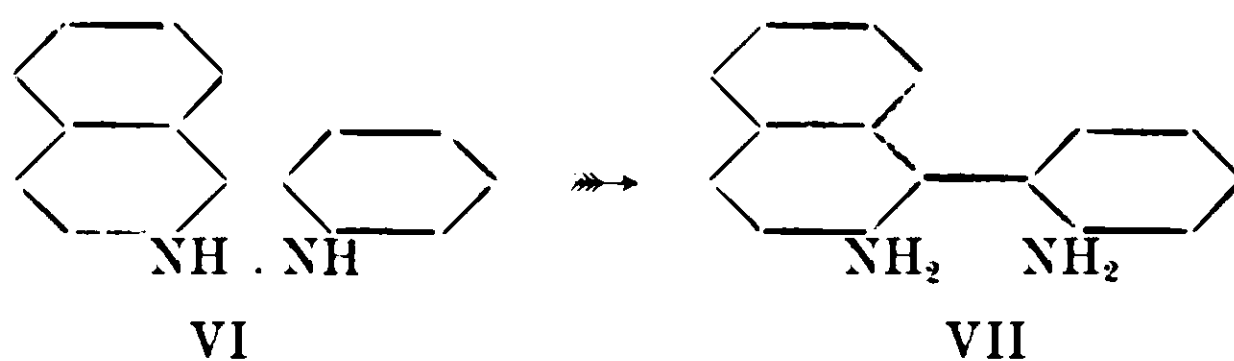
Un altro metodo poteva essere quello indicato dallo schema:

NH NO → NH . NH → NH_2 NH_2

La sola difficoltà, che poteva presentarsi in questo processo, era quella di avere buona quantità di β-nitronaftalina. È risaputo che i derivati della naftalina contenenti il gruppo — NH . NH — in posizione β hanno tendenza a dare trasposizioni di tipo benzidinico, e siccome la posizione *para* rispetto al gruppo — NH . NH — è occupata, così la trasposizione si effettua per modo che in posizione α-α'- si stabilisce il legame, che unisce i due nuclei ed in posizione β-β'- si dispongono i gruppi aminici (3).

Difatti Bucherer e Schmidt (4) trovarono che anche l'idrazoderivato (VI)

NH . NH → NH_2 NH_2

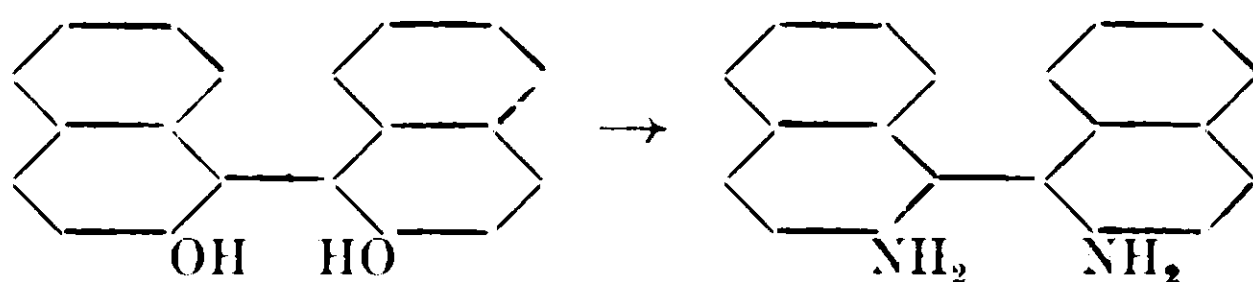
VI VII

che dovrebbe formarsi intermediariamente nell'azione della fenilidrazina sul β-naftolo in presenza di bisolfito, si trasforma tosto in o-o'-diaminofenil-α-naftalina (VII).

Il metodo migliore per avere la β-nitronaftalina è ancora quello di sostituire, mediante la reazione di Sandmeyer, il gruppo aminico

(1) Ber. d. d. ch. Ges., *19*, 7976 (1886).
(2) Lellmann. Ber. d. d. ch. Ges., *20*, 892 (1887).
(3) Ber. d. d. ch. Ges., *36*, 4155 (1903).
(4) Journ. f. prak. ch., *79*, 371 (1909).

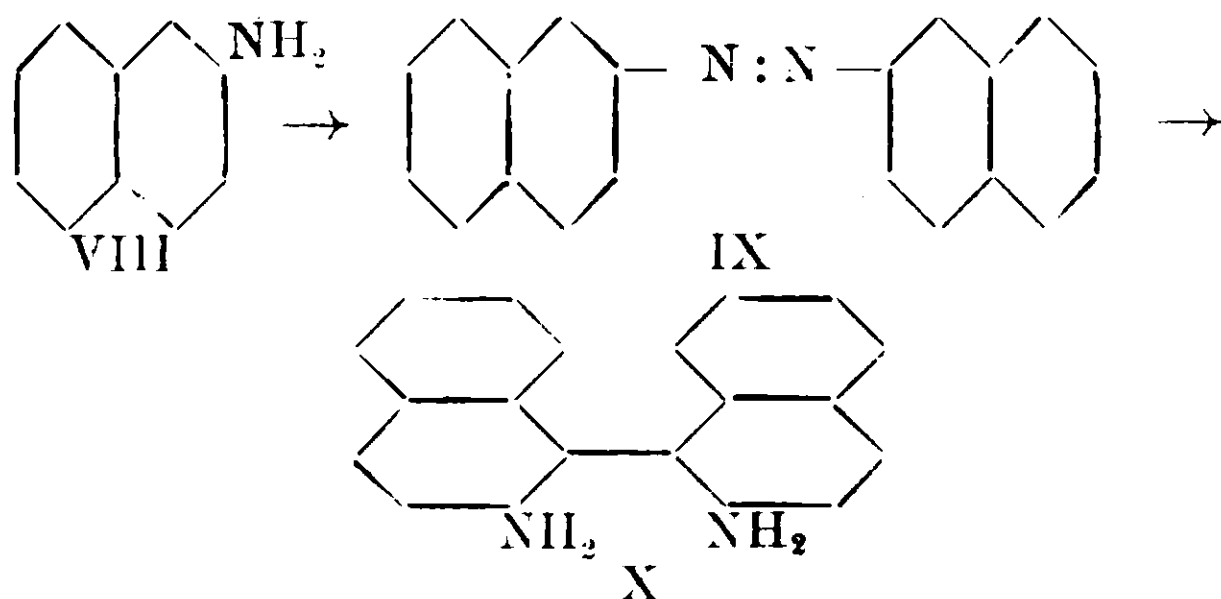
della β-naftilamina con il gruppo nitrico, poichè colla nitrazione diretta della naftalina non si riesce a mandare il gruppo nitrico in posizione β. Le prove da noi fatte applicando alla β-naftilamina il metodo di Sandmeyer [1] modificato secondo le indicazioni di Meisenheimer e Witte [2] ci persuasero, che non era possibile preparare in breve tempo molta β-nitronaftalina, e neppure questo ci fu possibile di fare operando col perfezionamento proposto da Hantsch [3].

Avevamo ancora pensato di ottenere β-β'–diamino –α–α' dinaftile (V) per azione del solfito di ammonio e dell'ammoniaca sul β-β' dinaftolo:

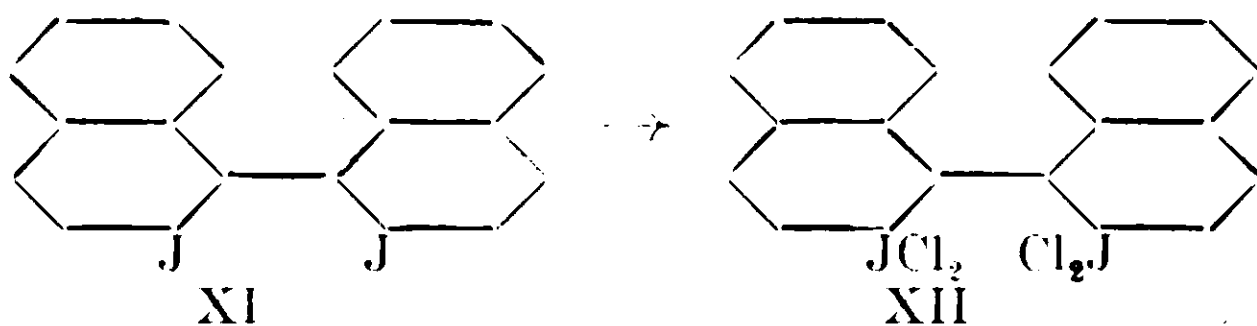
OH HO → NH_2 NH_2

reazione applicata già con successo in casi analoghi da Bucherer [4] senonche ci accorgemmo, che già Bucherer e Schmidt [5] tentarano questa reazione e così si espressero al riguardo: « Die mit β– dinaphtol angestellten Versuche ergaben jedoch das auffallende Resultat, dass überhaupt keine Einwirkung durch Ammonsulfit und Ammoniak stattfand. »

Per ultimo trovammo nelle indicazioni del brevetto di Lang [6] il metodo di trasformare utilmente la β– naftilamina (VIII) in β-β' azonaftalina (IX) per azione del solfito sodico sopra il derivato diazoico della naftilamina.

Dalla β-β' azonaftalina poi si passa con tutta facilità [7] al diaminodinaftile (X) poichè nella riduzione di quella con polvere di zinco e acido acetico, si ottiene subito la trasposizione dell'idrazonaftalina formantesi in diaminodinaftile. Così che il processo si può indicare collo schema:

(1) Ber. d. d. ch. Ges., *20*, 1495 (1887).
(2) Ber. d. d. ch. Ges., *36*, 4157 (1903).
(3) Ber. d. d. ch. Ges.. *33*, 2554 (1900).
(4) Journ. f prak Ch., *70*, 345, vedi anche Ber. d. d. ch., *44*, 2099 (1911).
(5) Journ. f. prak Ch., *79*, 388 (1909).
(6) D. R. P. 78225; Ch., Centralblatt, *1895*, I, 368.
(7) Bucherer e Schmidt Journ. f. prak. Ch., *79*, 411 (1909). Del processo venne data spiegazione da Hantzsch, Ber. d. d. ch. Ges., *27*, 1702 (1894): *30*, 73 (1897).

Avuto per tale via una buona quantità di β-β' diamino -α-α' dinaftile applicammo su questo la reazione diazoica e poi scomponemmo il derivato tetrazoico con ioduro potassico. La maggior parte del prodotto della rezione è solubile in etere e solo nna piccola porzione rimane indisciolta. In questa ricercammo le reazioni caratteristiche dei ioduri delle basi iodoniche, poichè per quanto si sa dalle proprietà dei ioduri delle basi iodoniche ora note, essi sono insolubili in etere e nella maggior parte dei solventi. Non ci fu possibile di avere indizio della presenza del ioduro di dinaftileniodonio. Questa parte insolubile contiene piccole quantità di naftocarbazolo.

La parte solubile in etere è costituita essenzialmente dal β-β' diiodio - α-α' dinaftile (XI) di cui non è cenno nella letteratura. Esso è in aghi prismatici (dall'acido acetico) di colore lievemente giallo e fondenti a 224-225°.

Per azione del cloro su questo diiodio-dinaftile ottenemmo un prodotto fondente a 118-120° che ha la proprietà dei bicloruri dei iodosoderivati, ma l'analisi dimostrò, che esso conteneva solo due atomi di cloro invece di quattro richiesti dalla formula XII:

PARTE SPERIMENTALE [1]

Tutta la β-β' *azonaftalina* (IX) occorrente per la preparazione del β-β' di-amino-α-α dinaftile (X) fu da noi ottenuta col processo

[1] La β-naftilamina occorrente per queste ricerche ci venne fornita dalla Casa Meister Lucius e Brüning di Hoechst a. M.: per questo noi porgiamo i ringraziamenti sentiti.

di Lange (¹). Per la purificazione del prodotto greggio, che è nerastro e pecioso, trovammo vantaggioso operare così: raccogliere su filtro ed alla pompa la parte solida della reazione, lavarla abbondantemente con acqua, comprimerla al torchio, indi seccarla nel vuoto su acido solforico.

La massa nera si scioglie poi in poco cloroformio bollente, si lascia cristallizzare per raffreddamento, così si separa una massa nerastra, che si raccoglie su piastrina e si lava ripetutamente con alcool ed etere fino a che si trasforma in una polvere cristallina rosso chiaro. Questa si cristallizza ripetutamente dal toluolo. Scaglie giallo lucenti, fondenti a 203°.

Il *passaggio dall'azonaftalina (IX) al β-β' di amino -α-α' dinaftile (X)* venne eseguito seguendo le indicazioni di Meisenheimer e Witte (²) cioè si ridusse l'azonaftalina con polvere di zinco in soluzione acetica. Siccome a noi occorreva trasformare buona quantità di azonaftalina, così sciogliemmo dapprima 20 gr. di azonaftalina in 1500 cc. di acido acetico bollente, poi aggiungemmo polvere di zinco fino a decolorazione, indi tornammo a sciogliere nello stesso liquido altri 20 gr. di sostanza, che venne di nuovo decolorata con polvere di zinco e poi si ripetè l'operazione con altri 20 gr. Non conviene insistere ad aggiungere altra sostanza, perchè altrimenti nella successiva filtrazione dall'eccesso di zinco cristallizza su filtro l'acetato di diaminodinaftile. Operando in tal modo basta una quantità assai piccola di polvere di zinco. Il precipitato violaceo, gelatinoso, che si ha versando in molta acqua il liquido della reazione, si purifica assai bene dibattendolo con una miscela di un volume di acido cloridrico (d=1.19) e cinque volumi di acqua in cui il diaminodinaftile è facilmente solubile; si filtra e si riprecipita con ammoniaca tenendo la temperatura sotto i 10°. In generale già dopo una di queste operazioni si ha in fiocchi bianchi: pel nostro scopo bastò raccoglierlo, lavarlo con acqua, e seccarlo al torchio fra carta. Cristallizzato dall'alcool fondeva a 189°.

Applicazione della reazione diazoica al β-β' diamino -α-α' dinaftile (X) e successivo trattamento con ioduro potassico.

Il miglior modo di applicare questa reazione per ottenere pro–

(¹) D. R. P. 78225; C. *1895*, I, 368.
(²) Ber. d. d. ch. Ges., *36*, 4159 (1903).

dotto non troppo inquinato da materie resinose è di operare così: gr. 20 di diaminodinaftile si sospendono in una miscela di cc. 80 di acido cloridrico (d = 1.19) e cc. 400 di acqua, nel qual caso la maggior parte della sostanza si scioglie, poi si porta la temperatura a − 5° e vi si aggiungono gr. 11 di nitrito sodico sciolto in 50 cc. di acqua. Si deve ottenere colorazione rossa del liquido e soluzione completa della sostanza: questa si versa in una soluzione di gr. 30 di ioduro potassico in 300 di acqua. Si ha separazione di iodo e di sostanza solida: si lascia in riposo una notte, si decolora con anidride solforosa e si scalda a circa 80°, così la parte solida si trasforma in una polvere gialla, che fonde tra 190-200°, ma che non può essere seccata a b. m. perchè si resinifica. Venne estratta con etere in apparecchio Soxhlet.

L'operazione qui descritta venne ripetuta parecchie volte variando le proporzioni dei reagenti, ma sempre con lo stesso risultato finale.

Parte solubile in etere. — In talune preparazioni l'etere sciolse praticamente tutto il prodotto, in altre lasciò piccole quantità di polvere brunastra (v. dopo). La soluzione eterea, che a freddo tiene sciolta poco sostanza, fu liberata dallo iodio, poi seccata con cloruro di calcio, indi concentrata a metà volume: così si ottiene una polvere cristallina colorata in rosso.

Non conviene eliminare tutto l'etere, perchè altrimenti il residuo si fa resinoso e nerastro e non si riesce più a liberarlo dalla materia colorante.

La purificazione del prodotto richiede qualche cura: conviene lavarlo ripetutamente su filtro con alcool, poi scioglierlo nella minor quantità possibile di cloroformio: per raffreddamento una parte si separa in cristalli giallo intenso, lo si ricristallizza dall'acido acetico glaciale. Cristalli aghiformi, lievemente gialli, fondenti a 224-225°.

All'analisi si ebbero i seguenti dati:

Gr. 0,1370 di sostanza di sostanza diedero gr. 0,2372 di CO_2 e gr. 0,0297 di H_2O;

Gr. 0,1360 di sostanza diedero gr. 0,1269 di AgI (Carius) [1].

[1] Per avere risultati attendibili occorre usare una certa cura durante la combustione, perchè la sostanza ha tendenza a distillare: inoltre nell'eseguire il metodo Carius bisogna scaldare per tre giorni la sostanza in tubo chiuso. Si verifica anche qui quanto fu già osservato da altri per i prodotti alogenati della naftalina.

E cioè in 100 parti:

Calcolato per $C_{20}H_{12}I_2$: C 47,45; H 2,39; I 50.16.

Trovato: C 47,22; H 2,42; I 50,41.

Il β-β'-di iodio-α-α'-dinaftile è solubilissimo in cloroformio, acetone, etere acetico, tetracloruro di carbonio, benzolo; meno in etere, poco in alcool etilico e metilico ed in acido acetico a freddo.

Parte insolubile in etere. — La piccola porzione di polvere brunastra rimasta indisciolta che avrebbe potuto contenere lo ioduro di dinaftileniodonio, se la reazione si fosse compiuta come si presupponeva, venne dibattuta a lungo ed anche scaldata in sospensione acquosa con ossido d'argento, ma non si potè ottenere la reazione alcalina nel liquido, come dovrebbe essere, se vi fosse stato presente la base iodonica libera: nè il lieve intorbidamento avuto in seguito a trattamento con ioduro potassico può in tal caso essere indizio sicuro di traccie di base.

In questa polvere è contenuto un po' di naftocarbazolo, il quale evidentemente si origina nello stesso modo che si forma il carbazolo quando si applica la stessa reazione all'o-o'-diaminodifenile [1].

Azione del cloro sopra il β-β'-diiodio-α-α'-dinaftile [2].

Facendo passare una lenta corrente di cloro nella soluzione cloroformica e a 0° della sostanza, si ottiene una crosta gialla cristallina, che fonde decomponendosi a 118-120°.

L'analisi del cloro attivo dimostrò trattarsi di derivato biclorurato:

Calcolato per $C_{20}H_{12}Cl_2I_2$: % Cl 12,30.

Trovato: % Cl 11,65.

Procedemmo ad una ulteriore azione del cloro nella soluzione cloroformica del prodotto fondente a 118-120°, ma non ebbimo separazione di prodotto. Se si lascia evaporare a freddo il solvente si ha un olio che si rapprende in pellicola resinosa.

Bologna — Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

(1) L. Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, *16*, II. 565 (1907).

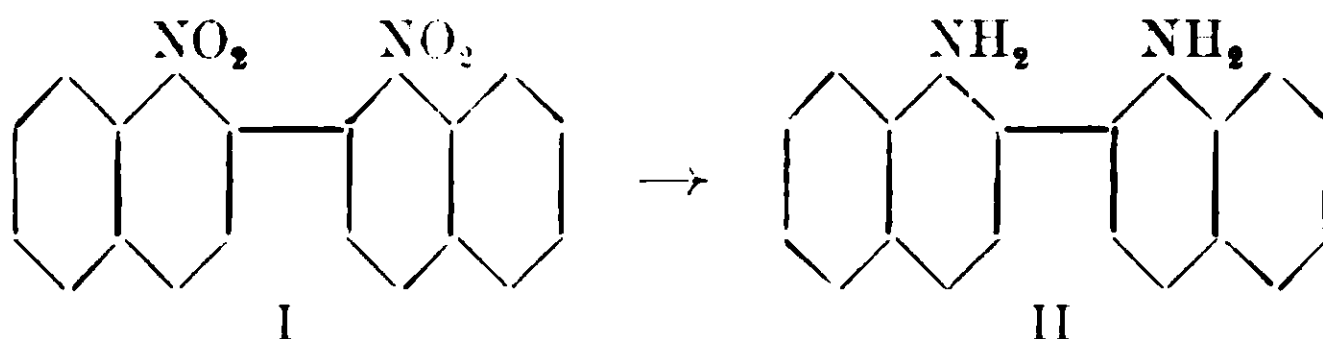
(2) Sentiamo il dovere di ringraziare la dott. Ada Francesconi per la cooperazione prestata in questa parte.

Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente.
Nota IX di L. MASCARELLI e M. NEGRI.

Nel proseguire le ricerche già intrapprese nella serie dei derivati del dinaftile [1] allo scopo di stabilire se anche questi sono in grado, come con una certa facilità avviene nella serie del difenile, di formare composti a nucleo eterociclico contenente quattro atomi di carbonio e uno di iodio, abbiamo voluto prendere in esame i derivati del β-β'-dinaftile.

A tale scopo ci occorreva di avere a nostra disposizione una buona quantità di α-α'-diamino-β-β'dinaftile (II), non ancora descritto nella letteratura, ed a noi necessario come prodotto di partenza [2]. Abbiamo cercato di prepararlo per riduzione del corrispondente dinitroderivato (I), già ottenuto da Vesely [3].

NO_2 NO_2 → NH_2 NH_2

I II

ma abbiamo incontrato difficoltà, che finora non siamo riusciti a superare.

Poco vi era da sperare in una riduzione normale operando con acido acetico e zinco in presenza di acido cloridrico, come fece Julius [4] a proposito di un dinitrodinaftile isomero, poichè già Vesely [5] aveva ottenuto direttamente dall'α-α'-dinitro-β-β'-dinaftile il relativo naftocarbazolo, operandone la riduzione con acido acetico e polvere di zinco.

Anche la riduzione con stagno e acido cloridrico, oppure con cloruro stannoso e acido cloridrico, non condusse a risultati favorevoli. Non abbiamo provato la riduzione in ambiente alcalino, per-

[1] L. Mascarelli e Brusa, Rend. R. Acc. Lincei, 2° sem. 1913, pag. 494.

[2] Tutta la β-naftilammina occorrente per tali ricerche ci venne fornita dalla Casa Meister Lucius e Brüning di Hoechst a M. alla quale porgiamo i nostri ringraziamenti.

[3] Ber. d. d. ch. Ges., 38, 138 (1905).

[4] Ber. d. d. ch. Ges., 1886, 2551.

[5] Ber. d. d. ch. Ges., 38, 139 (1905).

chè è risaputo che i nitroderivati aromatici vengono dai riduttori alcalini trasformati specialmente in azossi- e azoderivati. Così è noto che l'*o*-*o*'-dinitrodifenile viene da tali riduttori trasformato dapprima in azossiderivato (fenazondiossido e fenazonmonossido) e poi in azoderivato ciclico (fenazone).

Però avevamo una certa fiducia nei metodi di riduzione catalitica con platino colloidale, essendo noto che con questi processi si riducono con tutta facilità i nitrogruppi ad aminogruppi. Nel nostro caso, se si fosse potuto operare con un solvente neutro, eliminando la presenza di acidi che con tutta verosimiglianza sono la causa di formazione del naftocarbazolo, avremmo forse avuto la riduzione a diaminodinaftile. Disgraziatamente, non abbiamo potuto trovare un solvente che sciolga a freddo il dinitrodinaftile e che si presti al caso. L'insolubilità di questa sostanza nei solventi ordinari rende difficili le operazioni.

Riportiamo qui brevemente le prove fatte.

Riduzione con cloruro stannoso alcoolico. — Gr. 7 di α-α'-dinitro-β-β'-dinaftile, gr. 33 di cloruro stannoso, cc. 37 di acido cloridrico (d = 1,19) — e cc. 200 di alcool si scaldarono a ricadere per circa due ore. Pochissima sostanza passò in soluzione. Si filtrò, si alcalinizzò fortemente, si raccolse la parte rimasta indisciolta nel liquido alcalino e la si estrasse con etere in apparecchio Soxhlet. Eliminato l'etere si ebbe poca polvere bruna, che, ricristallizzata dal benzolo, fondeva tra 191 e 197°. Si tratta di naftocarbazolo impuro, poichè dà le reazioni cromatiche che ad esso attribuisce Vesely (loc. cit.). Esso si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa che, per aggiunta di una goccia di acido nitrico, passa al verde.

Le ricerche fatte per accertarci se nella reazione si era formata sostanza solubile in acido cloridrico e riprecipitabile con ammoniaca, furono negative.

Avendo osservato che il dinitrodinaftile è più solubile in alcool amilico bollente che non in alcool ordinario, abbiamo voluto scaldare a b. m. per quattro ore, ed in corrente di acido cloridrico gr. 7 di sostanza, cc. 100 di alcool amilico saturo di acido cloridrico, e gr. 33 di cloruro stannoso.

Ottenemmo una soluzione bruna, che dibattemmo con acqua; poi separammo lo strato acquoso, il quale, con ammoniaca, non precipitava (assenza del cloridrato di diaminodinaftile). Lo strato amilico

si distillò in corrente di vapore acqueo; il liquido rimasto nel pallone a distillazione fu alcalinizzato, e poscia, estratto con etere. Eliminato questo, rimase poca polvere, che mostrava le reazioni del naftocarbazolo.

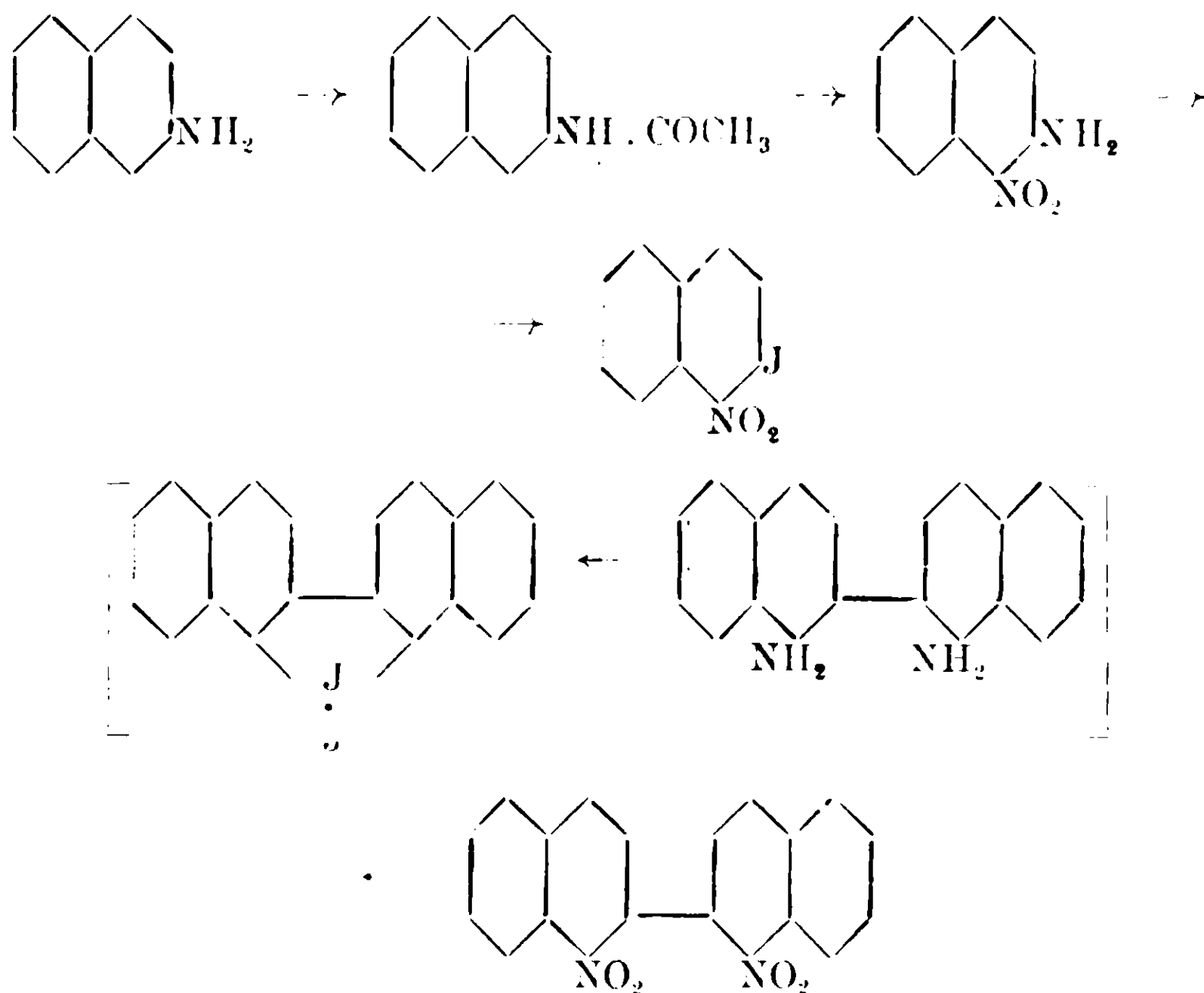
Riduzione con platino colloidale. — Operammo analogamente a quanto descrive Skita a proposito del nitrobenzolo [1], usando dapprima l'acido acetico come solvente, ed in un'altra operazione l'alcool etilico. L'insolubilità del prodotto non permise che la reazione si compiesse.

Se, oltre queste ragioni, si aggiunge il fatto che non è facile ad ottenersi in grande quantità la α-nitro-β-naftilamina, e che inoltre, occorre molto tempo e si ha poco rendimento nel trasformare questa in α-nitro-β-iodionaftalina per poi unire i due nuclei naftalinici mediante riscaldamento con polvere di rame (Naturkupfer), si vede che varie sono le cause che poco ci invogliano ad insistere nella via prefissa, la quale può riassumersi nello schema seguente:

NH_2 → $NH.COCH_3$ → NH_2, NO_2 →

→ J, NO_2

[J, J] ← NH_2, NH_2

NO_2 NO_2

Bologna — Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

[1] Ber. d. d. ch. Ges., 3589 (1912).

Sistema anidride solforosa-canfora [1]

Nota di I. BELLUCCI e L. GRASSI.

Fin dal 1848 Bineau [2] ha trovato che la canfora assorbe copiosamente e con rapidità l'anidride solforosa, dando origine ad un liquido incoloro, che abbandonato a sè in contatto dell'aria, torna a svolgere più o meno lentamente il gas solforoso, lasciando per residuo la canfora inalterata.

Bineau, ha stabilito che all'ordinaria temperatura la canfora può sciogliersi fino all'elevato rapporto in peso di 4 p. di canfora per 1 p. di SO_2, ma, come era naturale, dati i mezzi e le cognizioni dell'epoca, egli non potè nulla concludere intorno alla natura di tale soluzione.

Considerato a sè il fenomeno di solubilità in questione non presenta in verità un interesse speciale, sia per il fatto che esistono tanti altri esempi analoghi ad esso, sia perchè la stessa anidride solforosa possiede un potere solvente molto esteso per le più svariate sostanze organiche ed inorganiche, come hanno provato nelle loro classiche ricerche Walden [3] ed il suo allievo Centnerszwer.

Va però rammentato che nel 1881 Schulze [4] ha osservato che la canfora agevola in modo rilevantissimo la combinazione dell'anidride solforosa col cloro, che da sola sappiamo avvenire in maniera limitatissima specialmente alla luce diffusa [5].

E' superfluo ricordare a tale proposito che, anche oggi, la preparazione del cloruro di solforile viene generalmente effettuata per l'appunto con l'aiuto della canfora, seguendo cioè il metodo per primo indicato da Schulze.

Rammentiamo soltanto in linea generale che secondo questo metodo, sopra una certa quantità di canfora [6] si invia, raffreddando

(1) Un sunto preliminare di questa Nota trovasi stampato nel fascicolo N. *9* dei Rendic. della Soc. Chim. Ital., pubblicato il 7 agosto 1913.

(2) Annales de Chimie et phis. (3), *24*, 326 (1848).

(3) Berichte, *32*, 2862 (1899); Zeitschr. physik. Chem. *39*, 513 (1902).

(4) Journ. f. prakt. Chemie, *23*, 351; *24*, 168 (1881).

(5) Per il sistema SO^2-Cl^2, vedi: Smits e de Mooy, C. B. 1910 (2) 1112; Trautz, Z. f. Elektr., *14*, 271, 534 (1908): Tetta Polak-van der Goot, Z. f. Phys., *84*, 419 (1913).

(6) Secondo Schulze l'azione catalitica della canfora cessa soltanto quando si è formato tanto SO^2Cl^2 da oltrepassare il rapporto di 1 p. di canfora per 100 p. di SO^2Cl^2.

esternamente con ghiaccio, una corrente di gas solforoso, fino a completa liquefazione di quella, e quindi una corrente di cloro. Proseguendo l'invio simultaneo e regolato dei due gas si giungono ad avere rapidamente delle quantità notevoli di cloruro di solforile che si separa poi per distillazione, mentre la canfora rimane inalterata nel recipiente.

L'azione della canfora può esercitarsi rapidamente anche a temperature molto basse ([1]). Se un miscuglio liquido di cloro e di anidride solforosa, raffreddato a -80^0 si addiziona di una piccola quantità di canfora (0,5-1 $^0/_0$ in peso), dopo dieci minuti non solo il colore giallo di esso scompare del tutto, ma il liquido solidifica parzialmente in seguito alla formazione del cloruro di solforile (p. f. -54^0).

Si è fin qui ritenuto che la canfora eserciti in tale processo una pura azione catalitica, agendo cioè solamente di presenza nell'accelerare grandemente la combinazione del gas solforoso col cloro.

Non era pertanto fuori di luogo di indagare se fra l'anidride solforosa e la canfora fosse invece nel caso speciale intervenuta la formazione di uno o più composti che in presenza del cloro avrebbero poi potuto esercitare la loro influenza sulla preparazione del cloruro di solforile.

Il sistema SO^2 - canfora, per questo riflesso pratico, si eleva quindi per interesse al disopra di tanti altri che la stessa anidride solforosa può formare con numerose sostanze organiche. Guidati da tali criterii abbiamo compiuto lo studio termico del sistema suddetto.

Con l'anidride solforosa proveniente da una bomba del commercio, si preparò anzitutto una certa quantità di bisolfito sodico cristallizzato: da quest'ultimo si rigenerava il gas solforoso facendovi opportunamente agire a temperatura ordinaria l'acido solforico concentrato. Il gas seccato attraverso acido solforico ed anidride fosforica, si condensava in un robusto recipiente di vetro, le cui due aperture erano munite di rubinetti a perfetta tenuta: tale recipiente veniva raffreddato esternamente con acetone e neve carbonica. La anidride solforosa così ottenuta, fu purificata per distillazione frazionata, trascurando specialmente l'ultima porzione, ed avendo cura che la temperatura del bagno refrigerante, entro cui era immerso

([1]) Tetta Polak-van der Goot (loc. cit.).

il recipiente collettore, si mantenesse intorno a — 12°, cioè poco al disotto del punto di ebollizione di questo gas alla pressione ordinaria.

Così purificata, l'anidride solforosa solidificava completamente a — 76°. Rammentiamo che nel recente e molto accurato lavoro di Tetta Polak-van der Gott (loc. cit.) si dà per l'anidride solforosa il p. di f. — 75°,1.

La canfora da noi adoperata era di provenienza delle privative giapponesi: fondeva a + 178° e sublimava non lasciando alcun residuo.

Per la determinazione dei punti di congelamento a basse temperature, abbiamo fatto tesoro delle indicazioni che hanno in proposito accumulato Beckmann (1) e Walden (2). Nel nostro caso non erano pertanto necessarie tutte le precauzioni grandissime prese da Walden (loc. cit.) per determinare la conducibilità elettrica delle soluzioni di varii sali in anidride solforosa liquida: una traccia anche minima di umidità che in quest'ultimo caso avrebbe prodotto un effetto molto marcato, nelle nostre ricerche non portava che un riflesso trascurabile.

L'apparecchio da noi usato e le precauzioni messe in giuoco sono quelle dettate da Beckmann (loc. cit.) per lo studio termico a basse temperature dei composti che il cloro forma con lo zolfo, e che qui troviamo superfluo riportare. Abbiamo avuto cura che l'apparecchio da noi costruito, in effetti un tubo crioscopico con agitatore elettromagnetico di platino, fosse notevolmente alto per mantenere i quattro quinti del termometro ad isopentano immerso nel tubo stesso, in modo che la colonna termometrica rimanesse durante tutta l'esperienza dentro al tubo crioscopico. Questa disposizione era adottata per rendere trascurabili le correzioni termometriche.

Questo tubo veniva all'esterno raffreddato uniformemente immergendolo in un alto cilindro Dewar nel quale agiva la miscela acetone - neve carbonica.

La temperatura dei bagno frigorifero si manteneva soltanto cinque o sei gradi al disotto della temperatura interna del tubo crioscopico.

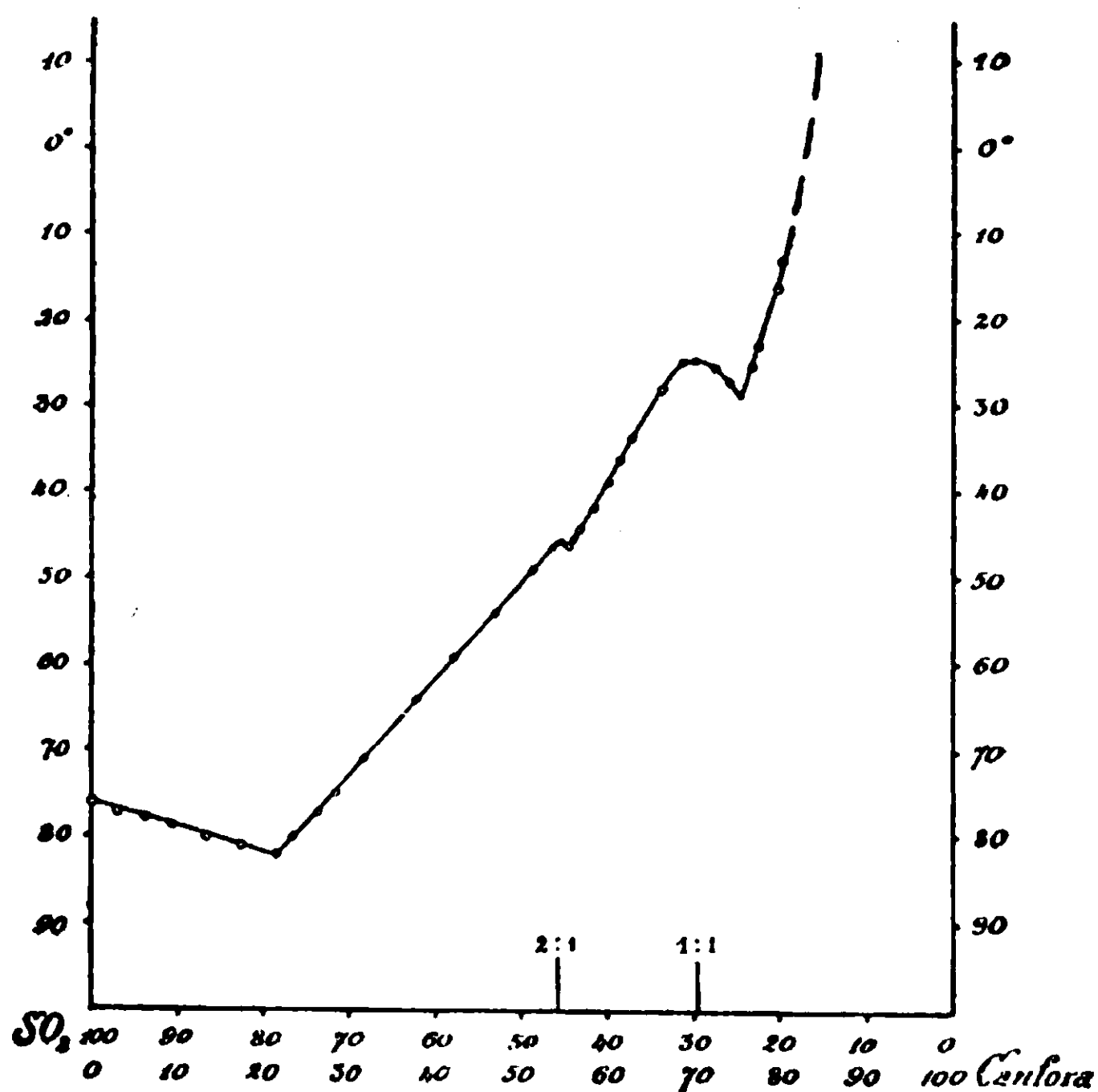
(1) Z. f. Physik. chemie, *60*, 393 (1907).
(2) Z. f. Physik. chemie *39*, 513 (1902). — Centnerszwer, Z. f. Physik. chemie, *46*, 472 (1903).

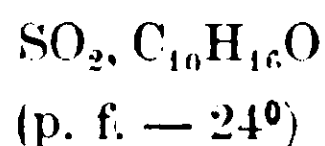
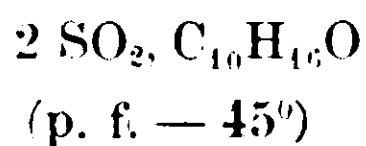
L'esattezza della scala del nostro termometro ad isopentano, oltre che dalla verifica dei punti di congelamento dell'acqua e del mercurio (—38°,9) ci risultò anche dal fatto già accennato che noi abbiamo trovato per l'anidride solforosa il punto di fusione—76° vicinissimo a quello — 75°,1 determinato da Tetta Polak-van der Goot (con termometro a resistenza).

Le varie soluzioni di canfora nell'anidride solforosa liquida, da noi prese in esame, si conservavano limpidissime, dimostrando l'assenza di acqua che avrebbe prodotto, come abbiamo provato, un opacamento delle soluzioni, dovuto a lieve separazione di idrati di SO^2.

Non si ebbero a notare sensibili fenomeni di soprafusione: le letture termometriche venivano tuttavia ripetute almeno due volte ottenendo costantemente risultati concordanti. Il numero delle esperienze da noi eseguite è molto superiore a quello qui sotto ricordato, essendo stata nostra cura di controllare molto spesso con soluzioni nuove ed indipendenti le precedenti letture. Specialmente per quello che riguarda la formazione del composto fusibile a più bassa temperatura, il quale non compare con un gomito molto accentuato (vedi diagramma) abbiamo ripetuto numerose determinazioni con miscugli a concentrazioni di canfora pochissimo variabili.

Riportiamo qui sotto i risultati ottenuti ed il relativo diagramma.

SO^2 %	Canfora %	Temperatura iniziale di solidificaz.	SO^2 %	Canfora %	Temperatura iniziale di solidificaz.
100	0	— 76°	44,44	55,56	— 45
96,66	3,34	— 77	43,40	56,60	— 44
93,53	6,47	— 77,5	41,86	58,14	— 41,5
90,60	9,10	— 78,5	40,03	59,97	— 38,5
86,53	13,47	— 80	38,53	61,47	— 36
82,59	17,41	— 81	37,50	62,50	— 33,5
78,00	22,00	— 82	33,47	66,53	— 28
76,48	23,52	— 80	31,25	68,75	— 25
73,84	26,16	— 77	29,95	70,05	— 24,5
71,61	28,39	— 75	27,63	72,37	— 25,5
68 31	31,69	— 71	26,01	73,99	— 27
62,18	27,82	— 64	23,25	76,75	— 25
57,95	42,05	— 59	22,28	77,72	— 23
53,13	46,87	— 54	20,67	79,33	— 16
48,39	51,61	— 49	19,52	80,48	— 13
46,43	53,57	— 46	....	....	....
45,60	54,40	— 45,3	....	....	....
44,83	55,17	— 46	0	100	+ 178°

Dai dati ora riportati risulta provato che l'anidride solforosa può dare due composti con la canfora, corrispondenti ai rapporti molecolari:

$2\,SO_2, C_{10}H_{16}O$	$SO_2, C_{10}H_{16}O$
(p. f. — 45°)	(p. f. — 24°)

il primo dei quali corrisponde alla composizione centesimale 54,29 di SO_2 e 45,71 di canfora, ed il secondo a quella 29,63 di SO_2 e 70,37 di canfora.

Dal lato della canfora il sistema non fu potuto proseguire oltre la concentrazione dell'80 %, dato che tale sostanza, anche all'ordinaria temperatura non si scioglie oltre questo rapporto nell'anidride solforosa, in accordo con quanto aveva già trovato Bineau (loc. cit.).

Dopo tale concentrazione, abbiamo perciò tratteggiata per un breve spazio la curva di congelamento, ad indicare che questa dovrebbe salire fino al punto di fusione della canfora (+178°).

Riflettendo che la canfora nelle condizioni sperimentali che ci interessano non ha alcun potere assorbente, nè si altera di fronte al cloro, la rapida formazione del cloruro di solforile nel processo in

questione è logicamente da attribuirsi all'azione che la canfora stessa esercita sull'anidride solforosa.

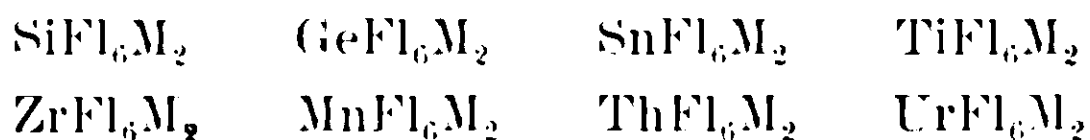
I nostri risultati portano a concludere che tale azione non sia di pura indole catalitica, ma sibbene con ogni probabilità connessa con la formazione dei due composti ora accennati.

Questa interpretazione sta del resto in accordo col fatto messo in rilievo dai chimici della Badische Anilin-u-Soda Fabrik [1] secondo cui la preparazione del cloruro di solforile si effettua istantaneamente e con rendimento teorico allorchè, in vaso chiuso, raffreddando convenientemente, sul liquido canfora-anidride solforosa si fa pervenire una quantità calcolata di cloro liquido invece che gasoso, vale a dire si effettua la reazione in condizioni nelle quali i composti SO^2-canfora da noi trovati hanno la massima facilità di formazione e quindi di reazione.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Sulla preparazione del fluomanganito potassico.
Nota di I. BELLUCCI.

Insieme col silicio, sono finora otto gli elementi capaci, nella loro forma tetravalente di dare fluosali del tipo dei comuni fluosilicati $SiFl_6M_2$:

$SiFl_6M_2$ $GeFl_6M_2$ $SnFl_6M_2$ $TiFl_6M_2$
$ZrFl_6M_2$ $MnFl_6M_2$ $ThFl_6M_2$ $UrFl_6M_2$

Ad un primo esame di questa bella serie di fluosali, l'attenzione è richiamata dalla presenza in essi dei fluomanganiti $MnFl_6M_2$ che portano ii manganese, non ostante la sua forma tetravalente così poco e labilmente sviluppata, a schierarsi in linea fra elementi che manifestano la tetravalenza in maniera univoca o molto fortemente pronunciata. Tale richiamo è in verità tanto più giustificato se si ricorda che, mentre per tutti gli altri elementi ora accennati sono noti in forma anidra od idratata i relativi tetrafluoruri

$SiFl_4$, $GeFl_4$, $SnFl_4$, $TiFl_4$, $ZrFl_4$, $ThFl_4$, $UrFl_4$

non si conosce invece il tetrafiuoruro di manganese $MnFl_4$.

(1) D. R. P. 138531 (1901) — C. B. 1903. I, 304.

I fluomanganiti si presentano fra i sali più belli del manganese tetravalente; nel loro colore giallo d'oro possono ottenersi ben cristallizzati [1] dalla soluzione fluoridrica e conservarsi a lungo inalterati, in luogo asciutto, senza perdita di fluoro. Dalle ricerche cristallografiche finora note [2] risulta che il fluomanganito $MnFl_6K_2$ è isomorfo col fluosilicato $SiFl_6K_2$ e col fluogermanato $GeFl_6K_2$, dal che si deduce l'interessante conclusione che il manganese Mn^{IV} può isomorficamente nei fluosali suddetti sostituire il silicio Si^{IV} ed il germanio Ge^{IV}.

In alcune prove che io ho intrapreso, tendenti ad ottenere cristalli misti tra il fluosilicato $SiFl_6K_2$ ed il fluomanganito $MnFl_6K_2$, mi sono trovato di fronte alle difficoltà derivanti dal metodo di preparazione descritto per quest'ultimo sale, mercè il quale non si giunge che a rendimenti scarsissimi. Si presentava quindi come una necessità il trovare a tale riguardo una via migliore. Essendo riuscito nell'intento, dò breve comunicazione, nella presente Nota, di un nuovo metodo di preparazione del fluomanganito $MnFl_6K_2$, per mezzo del quale con grande rapidità e ottimo rendimento, si possono preparare quantità qualsiasi di questo fluosale.

Il fluomanganito $MnFl_6K_2$ è stato per la prima volta preparato da Weinland e Lauenstein [3], partendo dal manganato MnO_4K_2. Quest'ultimo sale, trattato con molta acqua fredda e sottoposto poi alla azione dell'anidride carbonica, lascia precipitare un manganito potassico, cioè un derivato del biossido MnO_2. Raccolto e lavato questo manganito, si scioglie a caldo in acido fluoridrico contenente fluoruro potassico; si ha in tal modo una soluzione che, concentrata per moderato riscaldamento, lascia deporre il fluomanganito $MnFl_6K_2$. Secondo questo metodo, occorre anzitutto prepararsi il manganato, e poi, ottenutone il manganito, si ha il grave inconveniente, messo in rilievo dagli stessi AA., che quest'ultimo è poco solubile a temperatura ordinaria nella soluzione di acido fluoridrico, occorre un lungo riscaldamento per sciogliern una certa quantità, ed il ricavato in fluomanganito è sempre piccolissimo.

Nelle prove di preparazione da me fatte, anzichè partire dal

[1] Groth, Chemische Krystallographie, I. pag. 486.
[2] Id. id., I. pag. 467.
[3] Zeitschr. f. anorgan. Chem., *20*. 40 (1899).

manganato, mi è sembrato più opportuno di tentare l'impiego del permanganato che si ha tanto più facilmente a disposizione. Era a tal proposito da tenersi presente che lo stesso Weinland [1], in unione con Dinkelacker, facendo agire una soluzione concentrata di acido cloridrico, a bassa temperatura, sul permanganato di calcio, in presenza di cloruro potassico, ha ottenuto il clorosale $MnCl_6K_2$, derivato dal manganese tetravalente ed analogo al fluosale $MnFl_6K_2$. L'acido cloridrico in tali blande condizioni non opera cioè la riduzione del permanganato fino al limite estremo $MnCl_2$, ma fino alla forma $MnCl_4$ in virtù della stabilità che questa acquista entrando nel complesso $MnCl_6K_2$.

A differenza dell'acido cloridrico, e così del bromidrico e jodidrico, è noto però come l'acido fluoridrico non venga ossidato dal permanganato potassico, che può ricristallizzarsi inalterato dall'acido fluoridrico puro [2], in accordo col fatto che tra gli svariati metodi di purificazione dell'acido fluoridrico grezzo è stata anche proposta la distillazione di quest'ultimo per l'appunto in presenza di permanganato [3].

Volendo partire dal permanganato potassico per la preparazione del fluomanganito, occorreva perciò far agire, sulla miscela, permanganato, acido fluoridrico, fluoruro potassico, un'opportuna sostanza riducente. Non si è prestato a questo ufficio un sale manganoso, perchè questo, aggiunto alla miscela suddetta, come hanno provato Müller e Kopp [4], porta alla formazione del fluosale $MnFl_5K_2$ derivato del manganese trivalente, secondo l'equazione:

$$MnO^{4'} + 4\,Mn^{\cdot\cdot} + 8\,H^{\cdot} \rightarrow 5\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H^2O$$

che costituisce, come è noto, data la presenza dell'acido fluoridrico, una considerevole eccezione alla determinazione volumetrica Volhard dei sali manganosi col permanganato potassico.

La sostanza riducente che ho trovato prestarsi nel miglior modo alla preparazione del fluomanganito, è il comune etere solforico. Tale preparazione si effettua nel modo seguente:

In una spaziosa capsula di platino si pongono due grammi di permanganato potassico, molto finamente polverizzato; 20 cmc. di

(1) Zeitschr. f. anorgan. Chem., *60*, pag. 173 (1908).
(2) Weinland e Lauenstein (loc. cit.).
(3) Thorpe e Hambly, Journ. Chemic. Society, *55*, pag. 166 (1889).
(4) Zeitschr. f. anorgan. Chem. *68*, 160 (1910).

soluzione di acido fluoridrico al 40 %, (quale proviene dalla casa Merck), e due grammi di fluoruro potassico. Con una spatola di platino o di ebanite si agita bene il liquido curando che il permanganato passi in soluzione. Raffreddando pei esternamente la capsula di platino (tenendola immersa in acqua), si fa pervenire da una buretta, nell'interno della capsula, l'etere solforico a goccia a goccia, rimuovendo continuamente il liquido reagente. L'aggiunta dell'etere va fatta lentamente, sempre a goccia a goccia e sospendendola di tanto in tanto: si prosegue fino a che rimangono in soluzione piccole quantità di permanganato rivelabili dal colore rosso-pallido che assume il liquido. Si rimuove ancora la massa per assicurarsi che tutto il permanganato sia passato in soluzione; nel caso contrario, si aggiunge ancora etere, e si lascia poi per qualche minuto in riposo. In tal modo, nel fondo della capsula si raccoglie un abbondante precipitato di un bel colore giallo, di struttura microcristallina, il quale si lascia facilmente e completamente separare per decantazione dal liquido fluoridrico sovrastante, colorato in bruno-rossastro. Si lava un paio di volte per decantazione tale precipitato, con acqua fortemente fluoridrica, rimuovendolo bene in seno a questa; si raccoglie quindi su carta, e si pone in essiccatore su acido solforico.

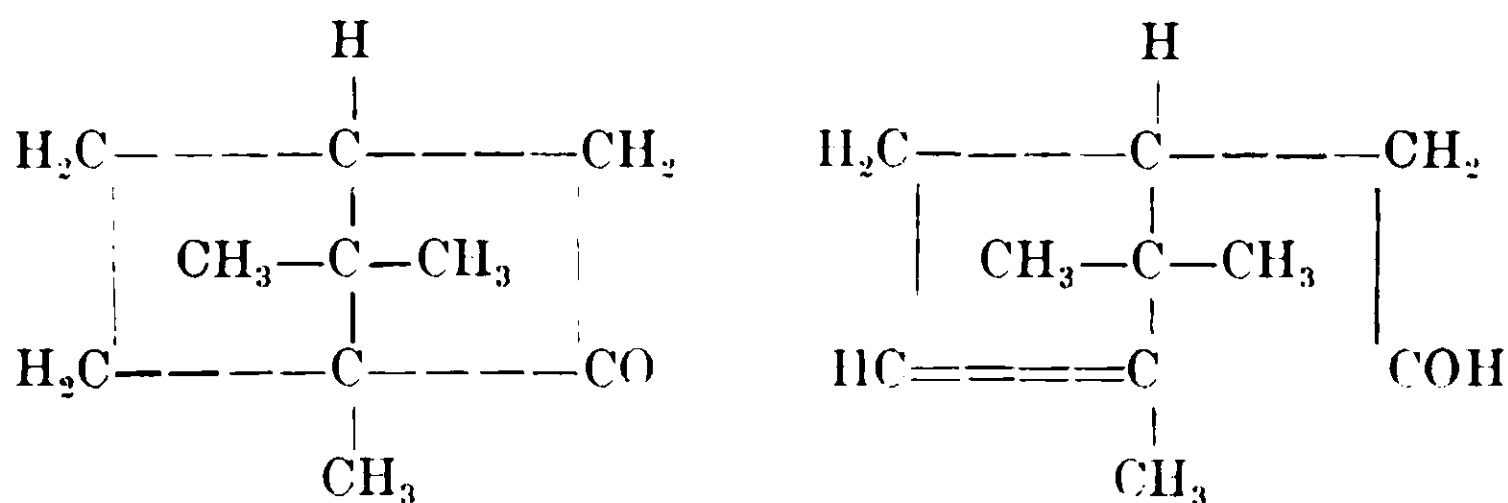
Tale preparazione richiede, al massimo, dieci minuti di tempo e con ottimo rendimento permette di preparare quantità qualsiasi di fluomanganito, corrispondente, all'analisi ed in tutte le proprietà, con quello descritto da Weinland e Lauenstein (loc. cit.). Il fluomanganito $MnFl_6K_2$ può essere ricristallizzato sciogliendolo a caldo nella soluzione di acido fluoridrico al 40 %, purchè quest'ultima sia rigorosamente esente di sostanze organiche. L'acido fluoridrico ne scioglie poco; tuttavia, insistendo, può così ottenersi in bei cristallini giallo d'oro.

La preparazione ora indicata procede bene con l'etere solforico ordinario, purchè non molto ricco di alcool; avviene anche con l'etere solforico purissimo. Se, in luogo dell'etere solforico, si impiegano, con le stesse cautele, alcool etilico, acido acetico, acetone, od acido formico, non si riesce a fermare nettamente la riduzione al manganese tetravalente, ma si ottiene senz'altro abbondantemente il fluosale color rosa $MnFl_5K_2$ derivato dal manganese trivalente.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Nuove ricerche sul santenone
Nota II di E. RIMINI

Nella loro XVI Nota « *Sulle azioni chimiche della luce* » Ciamician e Silber ([1]) hanno comunicato che la canfora in soluzione idroalcoolica si trasforma in piccola parte in un chetone non saturo della formola $C_{10}H_{16}O$ la cui costituzione, per deficienza di materiale, è per ora rimasta insoluta, ed in quantità ancor minore in un aldeide olefinica che in seguito ad ulteriori ricerche ritennero essere la *canfolenica* la cui formazione, in base altresì ai loro studi antecedenti, spiegarono ammettendo che nella canfora avvenga l'apertura dell'anello secondo lo schema :

```
              H                              H
              |                              |
H2C — — — — — C — — — — — CH2     H2C — — — — C — — — — — CH2
 :            |             :      |          |            |
 :   CH3 — C — CH3          :      |  CH3 — C — CH3        |
 :            |             :                 |            |
H2C — — — — — C — — — — — CO      HC ====== C            COH
              |                               |
             CH3                             CH3
```

In un mio lavoro precedente, ([2]) ho esposto le ragioni che mi indussero a studiare il comportamento del pernitrososantenone coll'acido solforico concentrato ed ho dimostrato che l'isosantenone ricavato tanto dal santenone naturale quanto dal sintetico è un prodotto saturo che contiene il gruppo acetile in catena laterale ed è presumibilmente costituito al pari dell'isocanfora da un anello pentagonale, ma a differenza di questa con persistenza del ponte.

Le ricerche che formano argomento della presente Nota furono intrapprese allo scopo di portare un nuovo contributo alla conoscenza della formola di costituzione del santenone in base alle sue analogie di comportamento colla canfora.

Ammessa di fatti per il santenone la formola proposta da Semmler per la πnorcanfora, sempre in base alle analogie, era da aspettarsi che per l'azione chimica della luce il santenone, come la canfora, avrebbe dovuto trasformarsi in un chetone isomero non saturo ed in un'aldeide olefinica analoga alla canfolenica.

([1]) Rendiconti Accademia Lincei, [5], XIX, I. 532.
([2]) Rendiconti Istituto Lombardo scienze e lettere, XLVI, 787.

All'uopo grammi trecento circa di santenone sintetico, in soluzione idroalcoolica nella concentrazione indicata per la canfora, chiusi in lunghi tubi verticali, vennero esposti alla luce dalla metà di marzo alla metà di novembre. All'apertura dei tubi non si avvertì pressione ed il liquido immutato all'aspetto ed alla reazione, col nitroprussiato sodico e la piperidina diede evidentissima la reazione dell'aldeide etilica.

La quantità di soluzione idroalcoolica equivalente a 125 grammi del chetone, versata in circa tre litri di acqua ghiacciata lasciò separare un olio che, nonostante forte e continuata agitazione e successivo prolungato riposo a bassa temperatura, non accennò a solidificare bensì stentò a riseparársi completamente dalla emulsione formatasi e però venne raccolto in parte direttamente ed in parte su filtro bagnato.

Il tentativo fatto di ricavare la maggior parte del chetone inalterato colla distillazione in corrente di vapore acqueo ebbe esito negativo perchè nonostante il santenoue, come è noto, male si presti ad essere purificato colla corrente di vapore per la facilità colla quale solidifica lungo le pareti del refrigerante, nel caso presente pur costituendo la massima parte del miscuglio, a causa dei suoi prodotti di trasformazione che agiscono da impurità non accennò mai a solidificare, ma passò un olio da principio incoloro e da ultimo colorato in giallo e rimase come residuo nel pallone una discreta quantità di resina di colore giallo intenso e dal gradito odore di geranio.

Per questo fatto ed anche perchè le acque filtrate contenevano ancora quantità non trascurabile di prodotto, nella successiva operazione si estrasse con etêre il liquido idroalcolico e sul residuo dell'estratto etereo si procedette alla ricerca dei composti da insolazione; ricerca, che diversamente da quanto si verifica per la canfora, veniva ad essere ostacolata dalla presenza di quantità relativamente forti di prodotto inalerato.

Saggi di orientamento eseguiti coll'acido benzolsolfoidrossilamminico sopra diverse frazioni dell'olio distillato in corrente di vapore rivelarono la presenza di un composto di natura aldeidica.

Dato lo scarso materiale sul quale vennero eseguite le presenti ricerche, non fu creduto opportuno di sottoporre parte dell'olio al trattamento con bisolfito perchè nel caso previsto dall'analogia, della

presenza di un'aldeide olefinica, si sarebbe ottenuto un composto bisolfitico dal quale non sarebbe stato possibile porre in libertà l'aldeide sottraendola così in parte alla già scarsa quantità disponibile per lo studio ulteriore, e però si è operato sull'olio integro come segue:

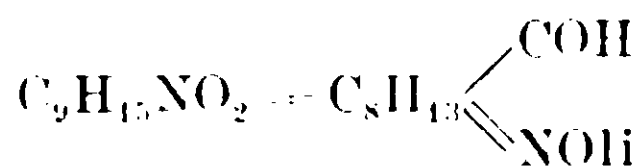
Grammi 40 diluiti con 50 cc. di alcool vennero addizionati di 5 gr. di acido benzolsolfoidrossilamminico e nella soluzione si versarono poco per volta 45 cc. di potassa caustica doppio normale (3 molecole di alcali per ognuna di acido). Il miscuglio lasciato a se per qualche tempo indi riscaldato a b. m. a ricadere per un'ora circa, assunse un colore dapprima giallo intenso poscia rosso vinoso: versato in poc'acqua lasciò separare un olio rosso bruno che fu più volte estratto con etere solforico.

Il trattamento su esposto venne ripetuto altre due volte, con quantità minori di acido benzolsolfoidrossilamminico, sul residuo dell'estratto etereo, avendo saggi eseguiti a parte dimostrato che esso conteneva ancora non trascurabili quantità di aldeide.

Dalle acque alcaline delle varie operazioni, con acido acetico precipitò l'acido idrossammico in forma di lunghi aghi setacei che si fusero verso i 140°.

Dalle acque madri della separazione di questo acido, per aggiunta di una soluzione satura di acetato di rame, ne precipitò dell'altro sotto forma di sale rameico di un bel colore verde bottiglia dal quale, previo accurato lavaggio con acqua, fu agevole riottenere l'acido per digestione con acido solforico diluito ed estrazione con etere.

L'acido idrossammico separato sia direttamente dalle soluzioni alcaline, sia ricavato per decomposizione del sale di rame, purificato dall'acetone, in cui non era molto solubile, cristallizzò in magnifici aghi bianchi setacei che si fusero con decomposizione a 144° - 145° ed all'analisi diedero numeri che corrispondono a quelli richiesti dalla formola :

$$C_9H_{15}NO_2 = C_8H_{13}\begin{cases} COH \\ NOH \end{cases}$$

Sostanza = gr. 0,2172 azoto = cc. 17,4 t°. = 8 H = 761 mm.

Calcolato per $C_9H_{15}NO_2$: N = 8,28 ; Trovato %: N = 8.52.

Per chiarire la costituzione dell'aldeide formatasi dal santenone per azione della luce questo acido idrossammico fu fatto bollire a ricadere con acido solforico al 10%. similmente a quanto Ciamician e Silber fecero per l'acido canfolenidrossamico.

Dopo quattro ore di ebollizione l'idrolisi si potè dire completa giacchè il liquido diede col cloruro ferrico in modo appena percettibile la reazione degli acidi idrossamici. Distiltando in corrente di vapore vennero trasportate gocciole oleose che si erano andate separando sin dal principio dell'operazione.

Il distillato, dalla reazione acida, fu neutralizzato con carbonato sodico e le gocciole oleose persistenti asportate con etere.

Dalle acque madri, riacidificate con acido solforico diluito, per estrazione con etere ed eliminazione del solvente si ricavò un liquido sciropposo che in soluzione alcalina decolorava prontamente il permanganato.

Non prestandosi la sua esigua quantità (circa mezzo grammo) ad una distillazione frazionata, dopo esatta neutralizzazione con ammoniaca diluita venne convertito in sale d'argento, poco solubile in acqua e dalla cui analisi si ebbero numeri che permisero di calcolare la formola $C_9H_{13}O_2Ag$.

Sostanza = gr. 0,3440, Ag = gr. 0,1436.

Calcolato per $C_9H_{13}O_2Ag_2$: Ag = 41,38 ; Trovato %: Ag = 41,74.

L'estratto etereo contenente la parte insolubile nel carbonato sodico venne essiccato con solfato sodico anidro ed il residuo sciropposo rimasto dalla distillazione del solvente, frazionato a pressione ridotta. A 23 mm. di pressione e a 139°-140° passò un olio denso, perfettamente incoloro, a reazione neutra, stabile al permanganato, che conservato alcuni giorni in essiccatore solidificò quasi completamente.

Raccolto alla pompa su cono di platino si fuse a 36°-37°.

I risultati dell'analisi condussero alla formola $C_9H_{14}O_2$.

Sostanza = gr. 0,1984 CO_2 = gr. 0,5107 H_2O = gr. 0,1712.

Calcolato : C = 70,10, H = 9,09 ; Trovato %: C = 70,20, H = 9,58.

Potendosi ormai ritenere che per l'idrolisi dell'acido idrossammico si fosse formato l'acido e più verosimilmente un miscuglio degli *acidi π norcanfolenici* i quali alla loro volta per prolungata ebollizione con acido solforico avrebbero dato origine al *lattone* dell'*acido ossi-*

diidro-π-norcanfolenico, non essendo quest'ultimo ancora noto, fu creduto bene prepararne sinteticamente per gli opportuni confronti.

All'uopo dopo aver trasformato, seguendo le prescrizioni di Semmler e Bartelt [1] l'ossima del santenone in acido π norcanfolenico, questo venne convertito nel lattone bollendolo a ricadere per cinque ore con acido solforico al 10 %, purificato secondo le norme date da Tiemann [2] per il lattone diidrocanfolenico e da ultimo frazionato a pressione ridotta. A 27 millimetri di pressione tra 142°-144° distillò un liquido denso, incoloro, di reazione neutra, stabile al permanganato e che innestato con un germe del lattone ricavato dall'idrolisi dell'acido idrossammico si rapprese ben presto in massa cristallina che si fuse a 36°-37°. All'analisi si ebbero numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola $C_9H_{14}O_2$.

Sostanza = gr. 0,2456 CO_2 = gr. 0,6274 H_2O = gr. 0,2094.
Calc. per $C_9H_{14}O_2$: C = 70,10, H = 9,09; Trov. %: C = 69,66, H = 9,47.

Un miscuglio, a parti eguali, dei due lattoni mantenne inalterato il punto di fusione. Dimostrata così l'identità dei due lattoni, si procedette alla ricerca del chetone isomero del santenone.

Dall'olio, liberato, per quanto fu possibile, dall'aldeide sotto forma del corrispondente acido idrossammico, colla distillazione in corrente di vapore, a differenza di quanto si verificò coll'olio primitivo, fu dato di trattenere una certa quantità del santenone inalterato che andò solidificando lungo le pareti del refrigerante e che fu raccolto alla pompa su filtro di tela.

La parte oleosa del filtrato venne fatta reagire coll'acetato di semicarbazide. Mediante trattamento con alcool metilico fu separata la massima parte del semicarbazone del santenone e dal piccolo residuo mercè ripetute cristallizzazioni frazionate dal benzolo si riuscì ad isolare una piccolissima quantità (circa cinque grammi) di un semicarbazone costituito da minutissimi aghi che si fusero senza decomposizione a 156°-158°.

Una determinazione d'azoto permise di calcolare la formola $C_{10}H_{17}N_3O$.

Sostanza = gr. 0,1210 Azoto = cc. 21,8 t°. = 6 H = 758 mm.
Calcolato per $C_{10}H_{17}N_3O$: N = 21,53; Trovato %: N = 21,70.

(1) Berl. Ber., 41, 125.
(2) Berl. Ber., 28. 2170.

Dalle citate ricerche di Ciamician e Silber è dato desumere che mentre la canfora per azione della luce si trasforma in assai piccola quantità in aldeide canfolenica, da 250 gr. si ricavano invece ben grammi 18,5 di semicarbazone del chetone isomero.

La rimarchevole diversità del rendimento fece sorgere il dubbio che nel caso presente anzichè del semicarbozone di un chetone isomero del santenone, come a tutta prima si poteva ritenere, si trattasse del semicarbazone di un poco di aldeide sfuggita all'azione dell'acido benzolfoidrossilamminico.

Siccome il semicarbazone in parola, bollito con acido solforico al 10 %, fornisce da principio una colorazione rossa e poi diviene fortemente giallo, fu decomposto distillandolo in corrente di vapore in presenza di anidride ftalica con che passarono gocciole oleose che estratte con etere, dopo gli opportuni trattamenti distillarono a pressione ordinaria tra 190°-195°.

Le varie porzioni del distillato decolorarono prontamente il permanganato e coll'acido benzolfoidrossilamminico diedero positiva la reazione delle aldeidi.

La frazione 193°-194° aveva un indice di rifrazione $N_{D17} = 1,475$ e conservata in pallina chiusa dopo un pò di tempo ingiallì.

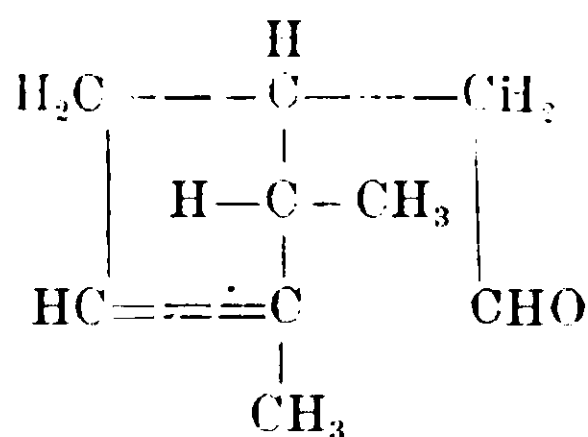
All'analisi diede numeri quali sono richiesti dalla formola $C_9H_{14}O$

Sostanza = gr. 0,1901 CO_2 = gr. 0.5438 H_2O = gr. 0,1818.

Calc. per $C_9H_{14}O$: C = 78,26. H = 10.14 ; Trov. %: C = 78.01, H = 10,62.

Dal complesso delle ricerche riferite si può concludere che per azione chimica della luce il santenone, al pari della canfora, subisce in piccola parte (dal 2 al 3 %) la scissione aldeidica.

L'aldeide che ne risulta. coll'acido benzosolfoidrossilamminico si trasforma in un acido idrossammico che per idrolisi dà origine ad un miscuglio di acidi dalla composizione corrispondente all'acido πnorcanfolenico e di lattone identico al lattone diidro-π-norcanfolenico.

Ammessa quindi per il santenone la formola di Semmler e tenute presenti le considerazioni fatte da Ciamician e Silber a proposito della canfora la nuova aldeide potrà essere rappresentata dallo schema:

A questo punto parrebbe arrestarsi l'analogia di comportamento alla luce tra la canfora ed il santenone perchè, come fu esposto sin da principio, non fu dato di isolare la ben che minima quantità di chetone isomero non saturo; fatto questo che sarà bene riconfermare operando su maggior quantità di materiale.

Pavia — Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossilogia della R. Università.

Contributo allo studio dell'argento bivalente
Nota di G. SCAGLIARINI ed A. GUIDA.

G. A. Barbieri [1] in una serie di lavori sull'argento bivalente, dimostrò che l'Ag_2O_2 non è un ossido del tipo dell'acqua ossigenata come erroneamente credevano Mendeleeff [2] e Mulder [3], ma un ossido limite analogo al CuO col quale, data la posizione nel sistema periodico, doveva avere molte somiglianze di comportamento. In seguito questo autore [4] potè isolare un persolfato dell'argento bivalente della formula $\ddot{A}gS_2O_8 . 4C_5H_5N$ isomorfo nel modo più completo col corrispondente sale di rame: $CuS_2O_8 . 4C_5H_5N$.

Come corollario di queste ricerche ci parve interessante il tentare la preparazione di un sale dell'argento bivalente senza servirci di agenti fissatori. A tale scopo ricorremmo all'acido arsenico, che, oltre dare in generale sali ben cristallizzati, forma coll'argento un arseniato neutro solubile in soluzione concentrata di acido arsenico, che si prestava per ciò molto bene ad essere sottoposto all'ossidazione anodica. Tale soluzione, durante il passaggio della corrente, assunse tosto una intensa colorazione bruna che andò rapidamente

(1) Rend. Acc. Lincei, 1906, I, 508 — Ibid. 1907, II, 72.
(2) Principes de Chimie. Tome II, pag. 458.
(3) Rend. Trav. Chem. Pais Bas, 17, 129, 176 (1898).
(4) Atti del R. Istit. Veneto LXX p. II, 899 (1911) Rend. R. Ac. Lincei 1912, I, pag. 560.

aumentando, fino a che, dopo varie ore, per aggiunta di arseniato potassico, dalla soluzione si separò un precipitato nero seppia di struttura amorfa. Per sapere sotto quale forma di combinazione l'argento si trovava contenuto nel precipitato, si ricorse alla determinazione del rapporto $\frac{Ag}{O(attivo)}$ su campioni ottenuti sottoponendo alla ossidazione anodica per tempi differenti, uguali quantità di soluzione di arseniato di argento in acido arsenico alla stessa concentrazione. Si incominciava da un tempo minimo ritenuto sufficiente alla ossidazione completa. I risultati analitici per tutte le prove eseguite ci dettero valori vicinissimi al rapporto $\frac{2Ag}{O(attivo)}$.

Non poteva trattarsi però di una miscela di argento mono e trivalente, poichè il rapporto $\frac{Ag}{O(attivo)}$, contrariamente a quello che si verificò sperimentalmente, non sarebbe rimasto costante variando la durata del tempo della ossidazione anodica a cui sottoponeva l'arseniato di argento. Che si tratti di un sale dell'argento bivalente, anche le reazioni e caratteri specifici stanno a confermarlo. Difatti il composto e le sue soluzioni hanno un colore identico a quello delle soluzioni in cui si ammette esistere l'argento bivalente. L'acqua ossigenata e l'ammoniaca determinano la decomposizione del composto e della soluzione dando luogo ad un rapido e notevole svolgimento gassoso. Il precipitato trattato con acqua tiepida svolge ossigeno e si trasforma in arseniato di argento rosso-mattone. I sali cerosi vengono da esso trasformati in cerici.

Stabilita così la forma di combinazione in cui si trovava l'argento, si dosò nel composto ancora umido il rapporto $\frac{Ag}{As}$.

Da numerose analisi eseguite su differenti campioni, esso risultò contenere approssimativamente per tre atomi di argento due di arsenico: diciamo approssimativamente perchè come risulterà in seguito per il valore 2.1587, corrispondente al rapporto $\frac{3Ag}{2As}$, si ottennero oltre risultati sperimentali abbastanza buoni (2.1472 — 2.1293 — 2.2072 — 2.0608), altri assai discordanti con esso (2.5625 — 2.6788)

Ammesso tale rapporto e dato che nel nostro sale tutto l'argento si trova allo stato bivalente, poteva trattarsi di un complesso-

molecolare della formula $6\ddot{A}gO \, . \, 4H_3AsO_4$ oppure con minore probabilità del sale normale dell'acido arsenico: $\ddot{A}g_3(AsO_4)_2$.

Il fatto che l'argento bivalente, come succede per tutti i metalli che hanno più forme di combinazioni, possiede minore elettroaffinità, e però maggior tendenza ad entrare a far parte di ioni complessi, unita al fatto della presenza dell'acido arsenico pure favorevole alla formazione di tali complessi, milita a favore della prima formula, tanto più che l'ambiente in cui avviene l'ossidazione anodica, fortemente acido per acido arsenico, è oltremodo sfavorevole alla formazione dell'arseniato neutro di argento.

La disposizione dell'apparecchio che ci servì per la ossidazione anodica era assai semplice. Entro un bicchiere di vetro stava un comune vaso da pile contenente arseniato di argento sciolto in una soluzione al 65 $^0/_0$ di acido arsenico. Lo spazio anulare fra il vaso poroso ed il bicchiere, era pieno d'una soluzione acquosa di acido nitrico al 5 $^0/_0$ circa, nella quale veniva immerso il catodo di platino a forma di lastra. L'acido nitrico aveva lo scopo, oltrechè di rendere conduttore il liquido che circondava la cellula, di impedire altresì la eventuale riduzione dell'acido arsenico ad idrogeno arsenicale. La corrente impiegata era di 20 volts e di 2 5 ampères. Durante l'ossidazione la temperatura nell'interno della cellula era mantenuta inferiore a 10°. Il liquido anodico al passaggio della corrente assumeva tosto una tinta bruna, e contemporaneamente agli elettrodi si manifestava una corrente di polarizzazione. Dopo almeno tre ore, quando si poteva supporre che l'ossidazione fosse terminata, si versò il liquido della cellula in un bicchiere immerso nel ghiaccio, e lo si trattò con una soluzione concentrata di arseniato potassico. Dopo molte ore si ebbe un precipitato amorfo color nero seppia, mentre il liquido sovrastante rimaneva completamente scolorato. L'azione precipitante dell'arseniato d'argento può essere spiegata col fatto che la sua entrata in soluzione diminuisca l'acidità del liquido per formazione di arseniati acidi. Il precipitato lavato parecchie volte per decantazione con acqua ghiacciata e filtrato alla pompa in un imbuto raffreddato, dopo ripetuti e rapidi lavaggi con acqua pure diaccia fino a scomparsa del potassio, veniva analizzato ancora umido. In una porzione

si determinava il rapporto $\frac{Ag}{O(attivo)}$ in un altra il rapporto $\frac{Ag}{As}$.
L'ossigeno attivo veniva dosato trattando il composto ancora umido con un eccesso di una soluzione diluita fredda e leggermente acida di acqua ossigenata titolata di recente; l'eccesso di acqua ossigenata veniva determinato con permanganato potassico $N/_{10}$ in soluzione acida. Nella soluzione rimanente si dosava l'argento precipitandolo come cloruro. Riportiamo i risultati analitici eseguiti su alcuni campioni:

Calcolato per rapporto $\frac{2Ag}{O(attivo)} = \frac{215,76}{16} = 13,485$.

Primo campione:

Gr. 0,2934 di AgCl corrispondenti a gr. 0,2208 di argento.

Cc. 40,8 di H_2O_2 corrispondenti a cc. 20,4 di KMn $O_4N/_{10}$ e però a gr. 0,01632 di ossigeno attivo.

Rapporto trovato $= \frac{0,22080}{0,01632} = 13,529$.

Secondo campione:

Gr. 0,4338 di AgCl corrispondenti a gr. 0,3265 di argento.

Cc. 50,3 di H_2O_2 corrispondenti a cc. 30,3 di KMn $O_4N/_{10}$ e però a gr. 0,02424 di ossigeno attivo.

Rapporto trovato $= \frac{0,32650}{0,02424} = 13,469$.

Terzo campione:

Gr. 0,0528 di AgCl corrispondenti a gr. 0,039738 di argento.

Cc. 12 di H_2O_2 corrispondenti a cc. 3,58 di KMn $O_4N/_{10}$ e però a gr. 0,002874 di ossigeno attivo.

Rapporto trovato $= \frac{0,039738}{0,002864} = 13,8746$.

Il secondo rapporto veniva determinato nel seguente modo:

Si trattava una certa quantità di precipitato con un eccesso di acido cloridrico diluito; si aveva allora un notevolissimo svolgimento di cloro e contemporaneamente un precipitato di cloruro di argento che, tenuto a bagno-maria sino a completa coagulazione, veniva filtrato. Nel filtrato si determinava l'arsenico come As_2S_5 col metodo di Fr. Neher.

Calcolato per rapporto $\frac{3Ag}{2As} = \frac{323,64}{149,92} = 2,1587$.

Primo campione:

Gr. 0,2074 di AgCl corrispondenti a gr. 0,1561 di Ag.

Gr. 0,1523 di As_2S_5 corrispondenti a gr. 0,07359 di As.

$$\text{Rapporto trovato} = \frac{0,15610}{0,07359} = 2,1212 .$$

Secondo campione:

Gr. 0,5765 di AgCl corrispondenti a gr. 0,43388 di Ag.

Gr. 0,4068 di As_2S_5 corrispondenti a gr. 0,19657 di As.

$$\text{Rapporto trovato} = \frac{0,43388}{0,19657} = 2,2072 .$$

Terzo campione:

Gr. 0,0344 di AgCl corrispondenti a gr. 0,02589 di Ag.

Gr. 0,0260 di As_2S_5 corrispondenti a gr. 0,012563 di As.

$$\text{Rapporto trovato} = \frac{0,025890}{0,012563} = 2,0608 .$$

Quarto campione:

Gr. 0,0193 di AgCl corrispondenti a gr. 0,014526 di Ag.

Gr. 0,0140 di As_2S_5 corrispondenti a gr. 0,006765 di As.

$$\text{Rapporto trovato} = \frac{0,014526}{0,006765} = 2,1417 .$$

Quinto campione:

Gr. 0,0528 di AgCl corrispondenti a gr. 0,039738 di Ag.

Gr. 0,0307 di As_2S_5 corrispondenti a gr. 0,014834 di As.

$$\text{Rapporto trovato} = \frac{0,039738}{0,014834} = 2,6788 .$$

Sesto campione:

Gr. 0,3725 di AgCl corrispondenti a gr. 0,28035 di Ag.

Gr. 0,2264 di As_2S_5 corrispondenti a gr. 0,10940 di As.

$$\text{Rapporto trovato} = \frac{0,28035}{0,10940} = 2,56255 .$$

La ricerca del potassio eseguita su quantità notevoli di composto, non ne svelò che tracce infinitesime, dovute probabilmente alle difficoltà che si incontrano nei lavaggi di tale composto; ciò viene ad escludere la possibilità di un complesso in cui entri a far parte anche il potassio.

Bologna - Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

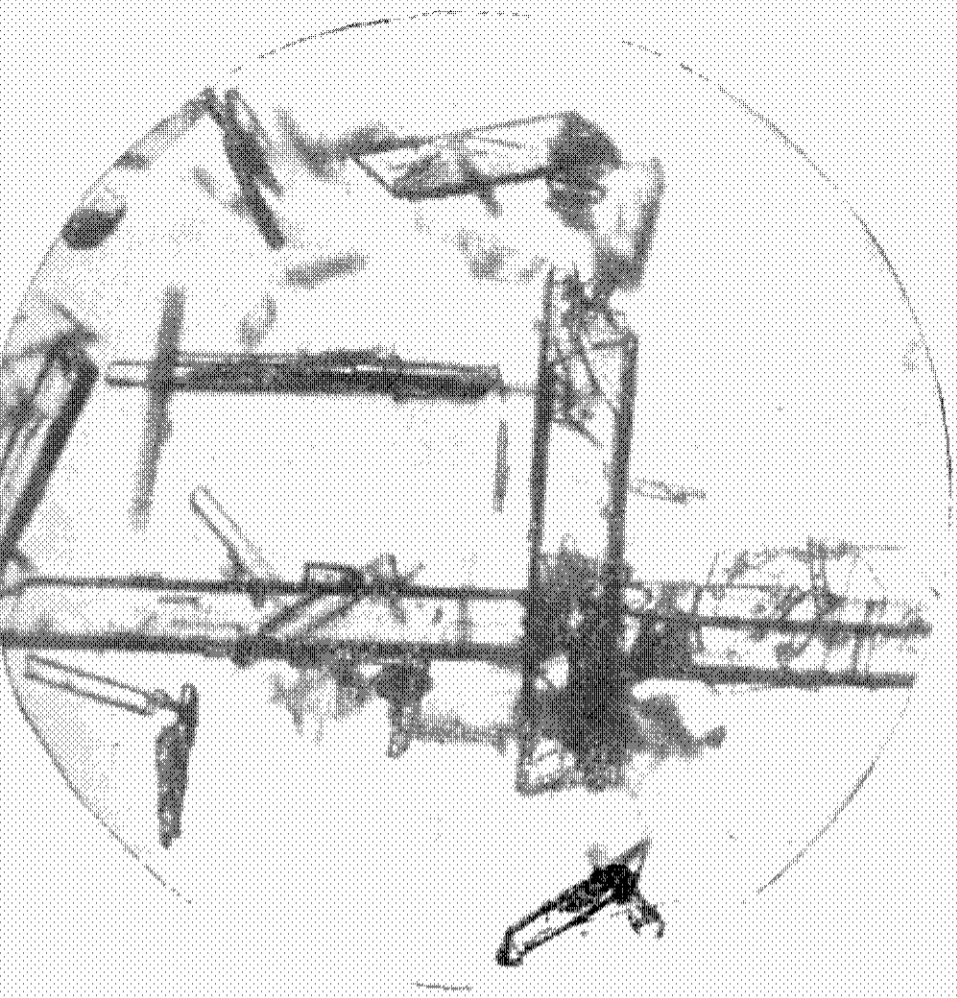



FIG. 1
Biidrato puro

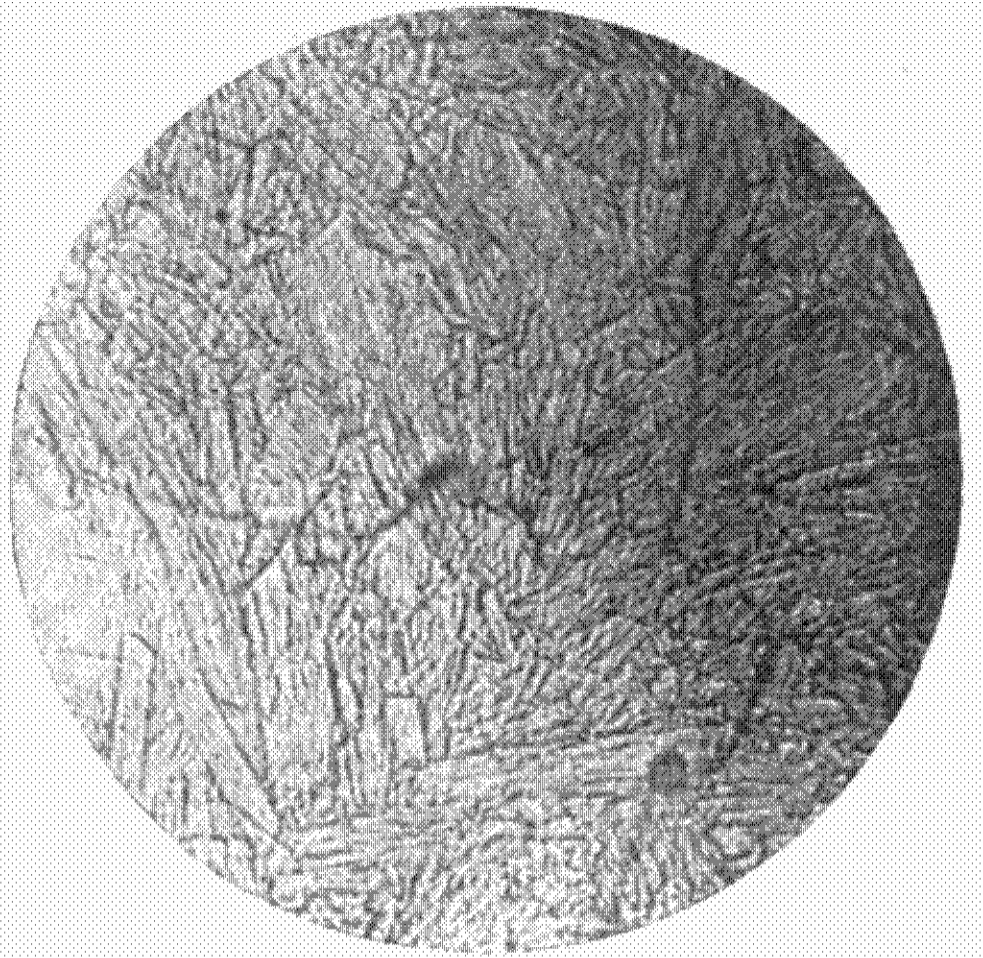



FIG. 2
Biidrato disidratato a 145°

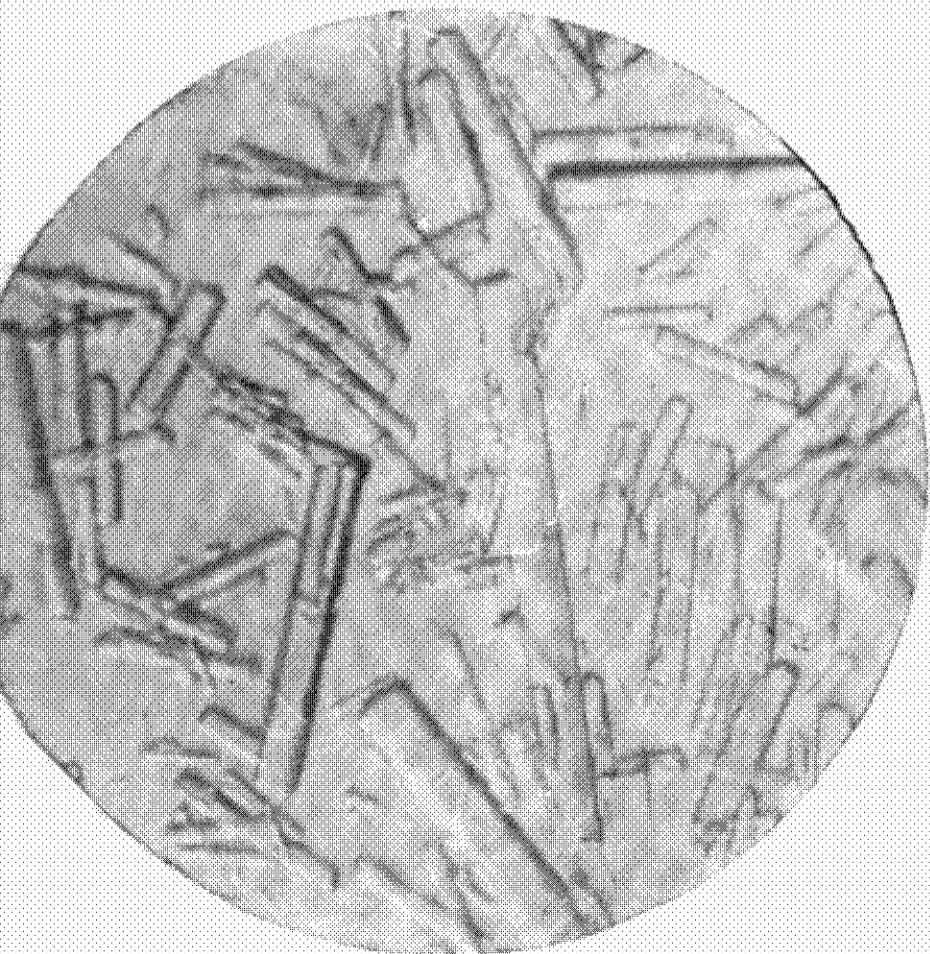



FIG. 3
Semidrato puro cristallizzato

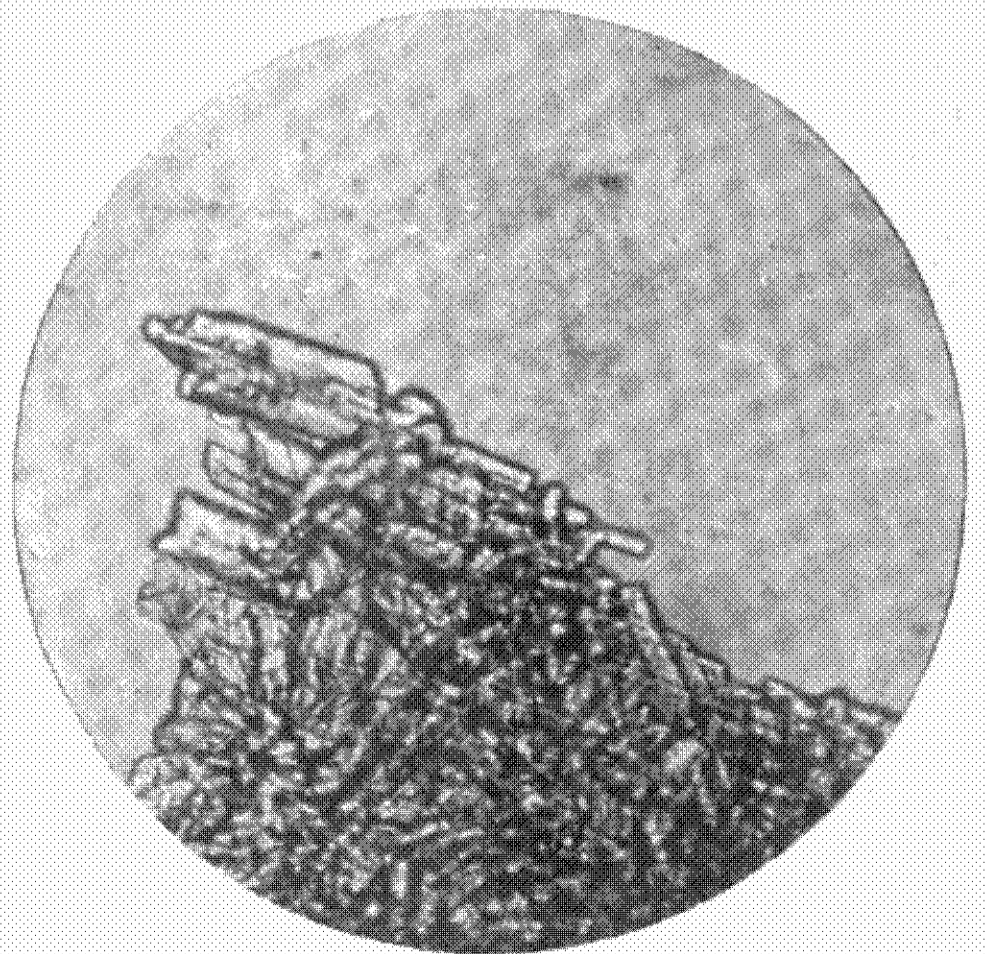



FIG. 4
Semidrato ottenuto mediante disidratazione con HNO_3 (D = 1,40) di una lamina di sfaldatura di selenite.

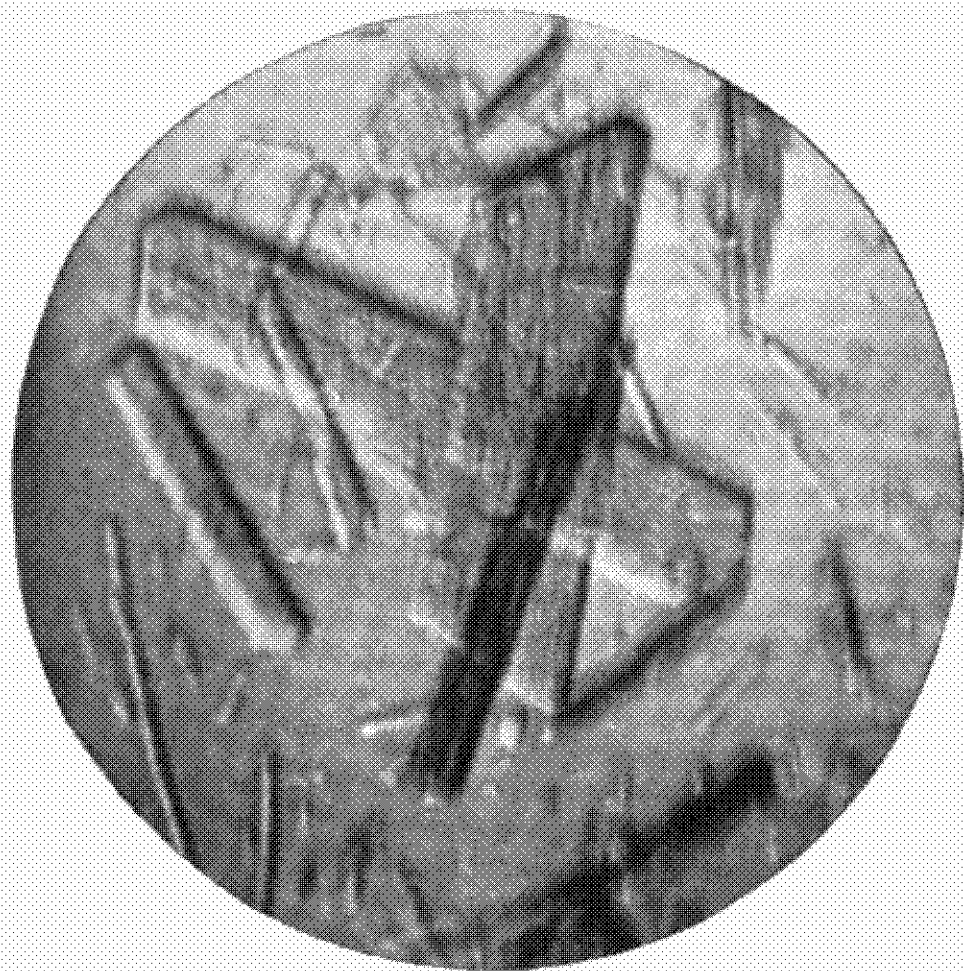



FIG. 5
Biidrato calcinato al rosso

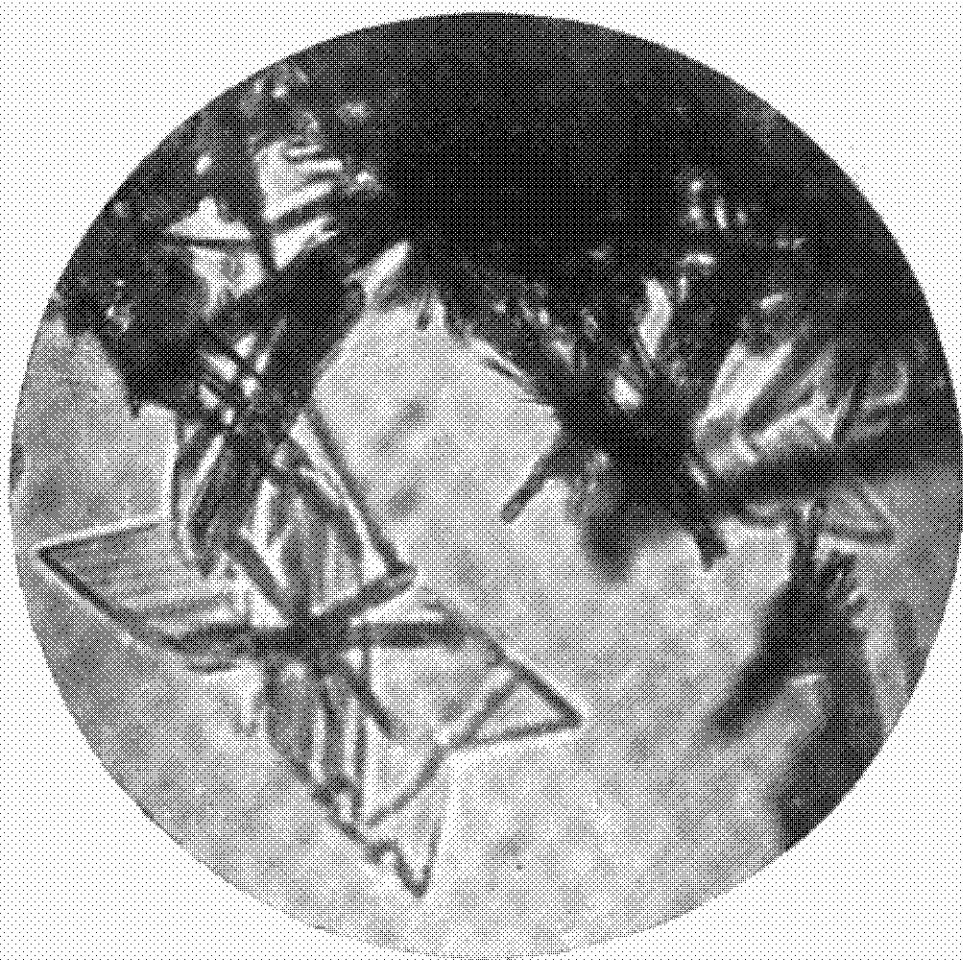



FIG. 6
Esempi di geminati nella presa del gesso

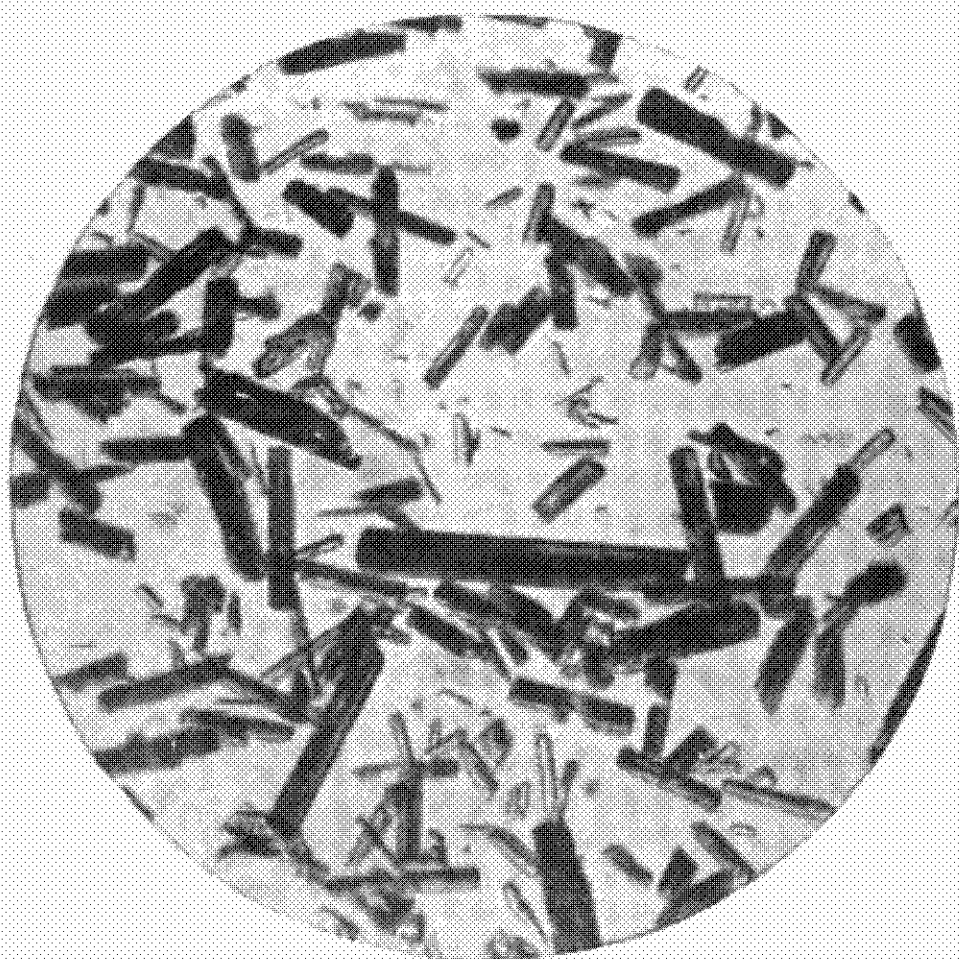



FIG. 7
Semidrato calcinato al rosso

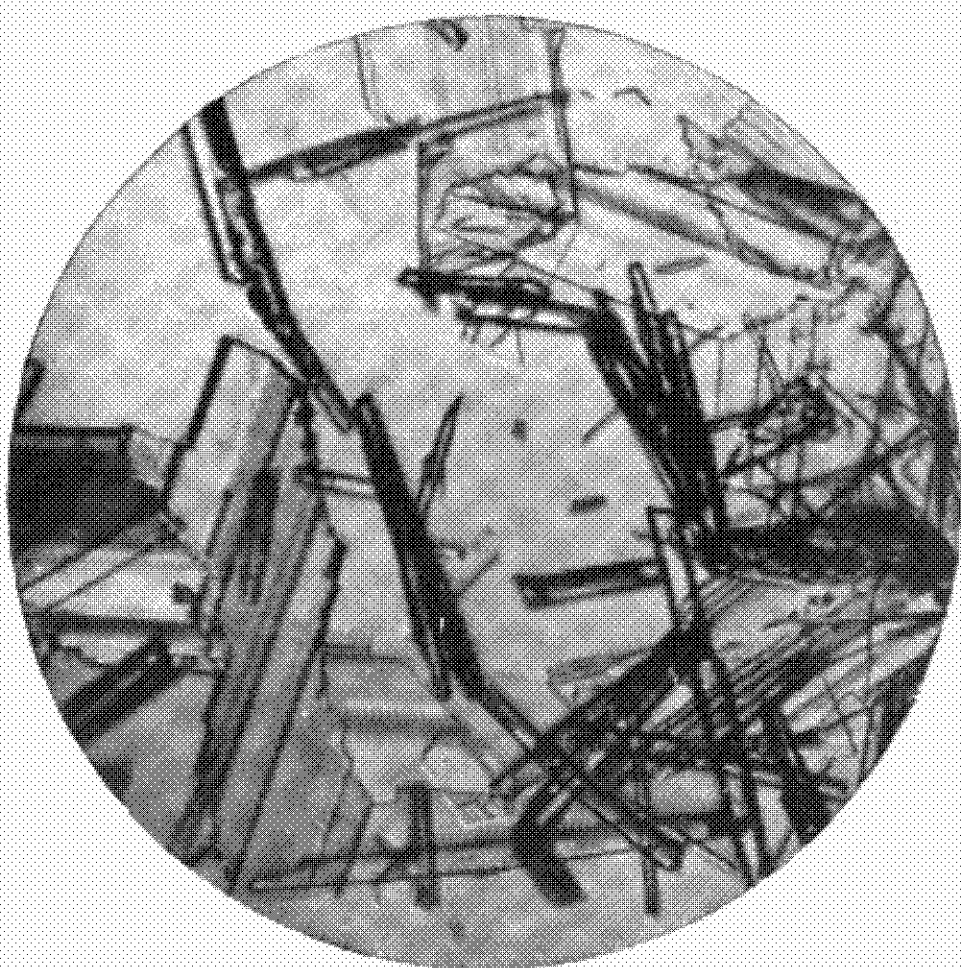



FIG. 8
Esempi di cristallizzazione nella presa del gesso.

(I = 500 D)

Acidi meta e para - fenilentioacetici
Nota di C. FINZI

In una precedente nota [1] dicevo come la tioresorcina si lasci facilmente condensare con composti alogenati della serie grassa e della serie aromatica e come dalle prove fatte risultasse che la condensazione procedeva nel senso della normale reazione con eliminazione dell'idracido alogenico. Continuando lo studio di questi prodotti di condensazione e scorrendo la letteratura trovo che S. Gabriel [2] condensando il m-fenilendimercaptano con acido cloroacetico otteneva una sostanza che fondeva « a 127° in un liquido torbido che a 150° chiarificava completamente ». Parendomi poco spiegabile il fatto di una sostanza appartenente a questa famiglia di composti tutti ben cristallizzati, che avesse un punto di fusione così poco definito e interessandomi per i miei lavori di preparare quel composto eseguì la condensazione della tioresorcina con acido monocloroacetico. Ottenni anch'io un prodotto a p. f. non deciso e che dubitai essere una miscela di due sostanze: per cristallizzazione frazionata infatti potei separare i due composti che fondevano rispettivamente a 132° e a 216°: sottoposti analisi presentavano la stessa composizione centesimale.

Volendo spiegarmi l'isomeria in questione e pensando alla tendenza della tioresorcina a formare polisolfuri, dato anche l'alto p. f. di uno degli acidi, il suo colore leggermente giallieccio, la sua minor solubilità nei solventi, acqua, alcool, ac. acetico, fui indotto da principio a ritenere che l'acido a p. f. elevato potesse essere un polimero dell'altro: ma la determinazione del peso molecolare eseguita con il metodo ebullioscopico ha dato risultati che corrispondono a quelli calcolati per la molecola semplice del composto.

Tra le molte ipotesi che si potevano fare per spiegare la presenza di due prodotti isomeri in questo processo di condensazione era altresì da considerarsi la possibilità di una isomeria di posizione derivante dalla trasposizione di uno dei gruppi sostituenti con formazione di derivati in orto o in para. Per chiarire questo punto era necessario tentare la condensazione dell'acido monocloroacetico con

[1] Gazz. chim. ital. *43*. II, 643.
[2] Berl. Ber. *12*, 1639.

i due rispettivi orto e para di tiofenoli: e perciò eseguì dapprima la preparazione del tioidrochinone presentando questo composto difficoltà alquanto minori nella sua preparazione, ed anche perchè esso doveva servirmi per altre ricerche. Fattane la condensazione con l'acido cloroacetico ottenni un prodotto che purificato fondeva a 216° e si mostrava identico per le uguali proprietà fisiche e caratteri chimici a quello ottenuto con la tioresorcina.

Restava così dimostrato che il prodotto a p. f. più elevato che si otteneva nella condensazione della tioresorcina era il derivato para: era da domandarsi ora se quel prodotto proveniva da una vera trasposizione molecolare avvenuta nella condensazione o avesse origine da traccie di tioidrochinone che potevano essere contenute nella tioresorcina. La prima ipotesi era da escludersi per il fatto che l'acido a p. f. 216° era ottenuto sempre in quantità assai piccole rispetto al derivato a p. f. 132°; inoltre perchè la condensazione veniva eseguita nel modo più semplice e con un processo assai blando senza il concorso di energiche azioni fisiche o chimiche, calore, pressione, agenti condensanti: non ultima poi la considerazione che come per i tre biossisostituiti del benzolo quello meta è dei più stabili, così può ritenersi che ciò si mantenga anche per il corrispondente tioderivato.

É verosimile quindi ritenere che la tioresorcina impiegata pur preparata con grandi precauzioni contenesse delle piccole quantità di tioidrochinone e ciò in causa delle difficoltà che presenta la separazione del materiale di partenza, l'ac. m.benzoldisolfonico del suo isomero para che insieme si forma nella solfonazione del benzolo. Anche la purificazione della tioresorcina per mezzo della distillazione frazionata a pressione ridotta non conduce interamente allo scopo perchè essa trascina sempre con sè vapori di tioidrochinone: bisognerebbe disporre di forti quantità di materiale e ripetere a lungo le distillazioni frazionate.

A tutto ciò ho voluto accennare per mettere in evidenza le difficoltà e le conseguenti cause d'errore nelle quali facilmente si può incorrere e spiegare così il fatto già accennato che S. Gabriel avesse ottenuto un composto a p. f. non definito.

L'acido tioresorcindiacetico e l'acido tioidrochinondiacetico si differenziano come ho detto per caratteri fisici e chimici. Tra i prim oltre al diverso punto di fusione bisogna notare il diverso modo d

cristallizzazione, di precipitazione dalle loro soluzioni saline e la maggior solubilità in acqua, alcool, acido acetico dell'acido meta che non dell'acido para, differenza di solubilità che si manifesta anche per i rispettivi sali alcalini.

Le soluzioni acquose dei sali alcalini dei due acidi vengono precipitate da molti sali metallici e così:

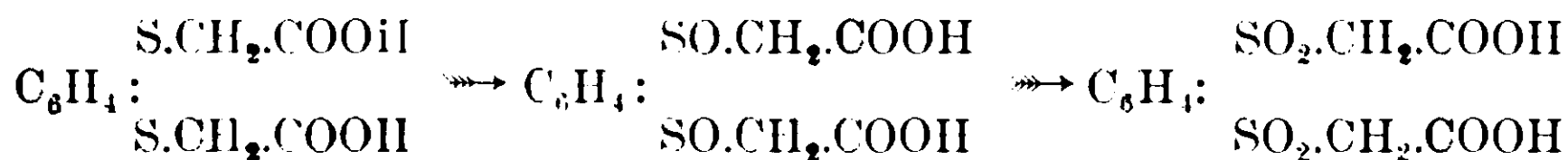
con i sali d'argento = precipitato bianco non cristallino
» » ferrici = » rosso carnicino
» » ferrosi = » » » più chiaro
» » rameici = » verde gialliccio per l'ac. meta
e giallastro per l'ac. para.

Con i sali di Ca, Ba e Sr precipitano lievemente e soltanto dalle soluzioni concentrate.

Con i sali di cobalto, zinco e manganese nessun precipitato

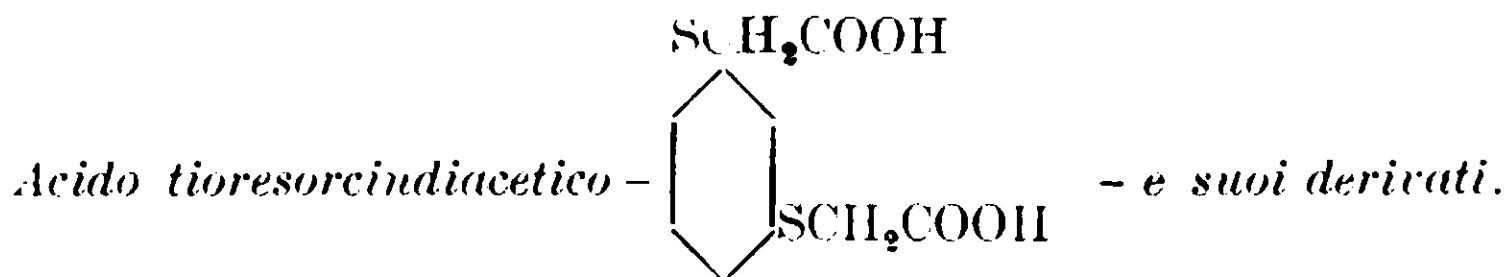
Mentre il valore dei due carbossili si manifesta uguale per le basi metalliche, non altrettanto avviene rispetto all'anilina: mentre l'acido para viene completamente salificato dalla base, l'acido meta invece dà un composto che alle determinazioni d'azoto sembra essere il sale monoanilico: non mi riuscì per detto acido di ottenere un sale neutro.

Il comportamento dei due acidi rispetto agli ossidanti è sostanzialmente lo stesso: essi riducono già a freddo il permanganato e vengono fortemente ossidati fino a formazione di acido ossalico: con acqua ossigenata in soluzione acetica, metodo di Hinsberg [1] possono ossidarsi a gradi e formare i rispettivi soltossidi e solfoni.

$$C_6H_4{:}\begin{matrix}S.CH_2.COOH\\S.CH_2.COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4{:}\begin{matrix}SO.CH_2.COOH\\SO.CH_2.COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4{:}\begin{matrix}SO_2.CH_2.COOH\\SO_2.CH_2.COOH\end{matrix}$$

Si deve solo notare una maggior resistenza all'ossidazione nell'acido para.

La differenza più notevole che presentano gli acidi tra di loro sta nel loro comportamento di fronte all'azione del bromo: nessuno dei due acidi è capace di addizionare l'alogeno e soltanto l'acido meta in soluzione acetica reagisce col bromo per dare un prodotto di monosostituzione: l'altro acido invece trattato in svariate condizioni non si lasciò bromurare.

(1) Berl. Ber., *41*, 2836 (1908).

Acido tioresorcindiacetico — $C_6H_4(SCH_2COOH)_2$ — *e suoi derivati.*

Dato che la tioresorcina è comunemente impura per tioidrochinone credo opportuno indicare le migliori condizioni per ottenere una completa separazione dei due acidi isomeri che si formano nella condensazione.

Questa separazione si basa sulla diversa solubilità dei rispettivi sali sodici nell'alcool: è per questo che bisogna operare in precise condizioni di concentrazione alcoolica, poichè operando in soluzione acquosa i prodotti di condensazione restano tutti e due in soluzione; con soluzioni puramente alcooliche si ottiene la precipitazione dei due sali alcalini insieme. La condensazione si compie in soluzione alcalina e avviene assai semplicemente senza l'azione di condensante e con spontaneo innalzamento di temperatura.

Gr. 4 di tioresorcina (1 mol.) sciolti in 30 cm.^{3} di alcool comune vengono addizionati di gr. 3 di NaOH (2 mol.) sciolti nella minor quantità di acqua: in altra bevuta si pesano gr. 6-7 di acido monocloroacetico (lieve eccesso 2 molecole) che vanno sciolti in cm.^{3} 30 circa di alcool: la soluzione alcoolica viene neutralizzata con una soluzione concentrata di NaOH: in queste condizioni deve separarsi il sale sodico dell'acido cloroacetico; si diluisce con H_2O sino a che il precipitato cristallino separatosi passi completamente in soluzione. Le due soluzioni così preparate si uniscono senz'altro e si agita energicamente: in breve tempo il liquido si riscalda spontaneamente mentre comincia a separarsi in assai piccola quantità un prodotto cristallino bianco che è costituito dal sale di sodio dell'acido para: il sale alcalino dell'acido meta rimane invece nella soluzione idroalcoolica. Si lascia in riposo breve tempo la massa e quando il prodotto cristallino si è depositato e il liquido è ritornato limpido si filtra alla pompa, si diluisce con poca acqua e si distilla l'alcool nel vuoto ottenendo così una soluzione acquosa del sale sodico dell'acido tioresorcindiacetico:

Acidificando con H_2SO_4 le soluzioni de' suoi sali alcalini l'acido non precipita subito cristallizzato: esso da prima si separa sotto forma di un olio appena colorato in gialliccio; ma sfregando le pareti del

recipiente con uno specillo il prodotto si fa subito cristallizzato e bianco.

Esso è insolubile in acqua fredda, etere di petrolio, poco solubile in etere etilico e acido acetico freddo; è invece assai solubile in alcool, in etere acetico, notevolmente solubile in acqua e in acido acetico bollente, fonde a 132°.

Fatto cristallizzare dall'alcool acquoso si separa in prismi triclini a sezione rombica o esagonale terminati da piani obliqui: cristallizzato dall'alcool non diluito forma dei prismi a forma slanciata tendenti a raggrupparsi in aggregati.

All'analisi diede questi risultati:

I. gr. 0,1632 di sostanza diedero gr. 0.2784 di CO_2 e gr. 0,0587 di H_2O.

II. gr. 0,1629 di sostanza diedero gr. 0.2975 di $BaSO_4$.

Calcolato per $C_{10}H_{10}S_2O_4$: C 46,51, H 3,88, S 24,80.

Trovato I.: C 46.52, H 3.99, S — ; II.: S 25,08.

Una determ.nazione di acidità diede:

Gr. 0.1137 di sostanza sciolti in alcool vennero neutralizzati da cm.³ 8,80 di NaOH $N/_{10}$ (indicatore fenolftaleina).

Gr. 100 di acido richiederebbero gr. 31,00 di NaOH.

Trovato gr. 30,96.

Sale d'argento. $C_6H_4{<}^{S.CH_2COOAg}_{S.CH_2COOAg}$. — Lo si prepara precipitando la soluzione idroalcoolica del sale sodico con una soluzione acquosa di $AgNO_3$. È bianco solubile in acidi e in NH_3.

Gr. 0,2755 del sale argentino lasciarono gr. 0,1253 di Ag.

Calc. per $C_{10}H_8S_2O_4Ag_2$ %: Ag 45,76; Trovato: Ag 45,47.

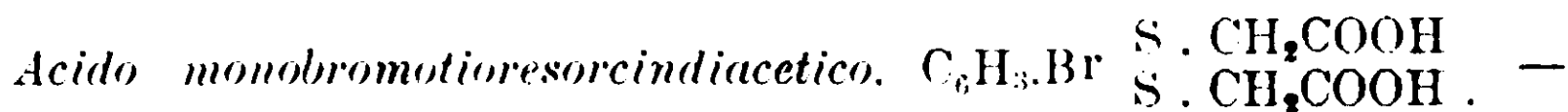
Sale monoanilico. $C_6H_4(S.CH_2COOH)_2.C_6H_5NH_2$. — Aggiungendo ad una soluzione alcoolica dell'acido una soluzione pure alcoolica di anilina si separa per evaporazione del solvente ed anche dopo prolungata ebollizione a b. m. un composto bianco ben cristallizzato che fonde a 134°: riscaldato in stufa a 102°-105° si decompone ingiallendo.

All'analisi diede:

1. gr. 0,2572 di sost. svolsero cm.³ 7,80 di Az (a 18° e 771.11 mm.).

II. gr. 0,2760 » » » 8,40 » (a 16° e 771,70 mm.).

Calcolato per $C_6H_4(S.CH_2COOH)_2.C_6H_5NH_2$ %: N 3,99.

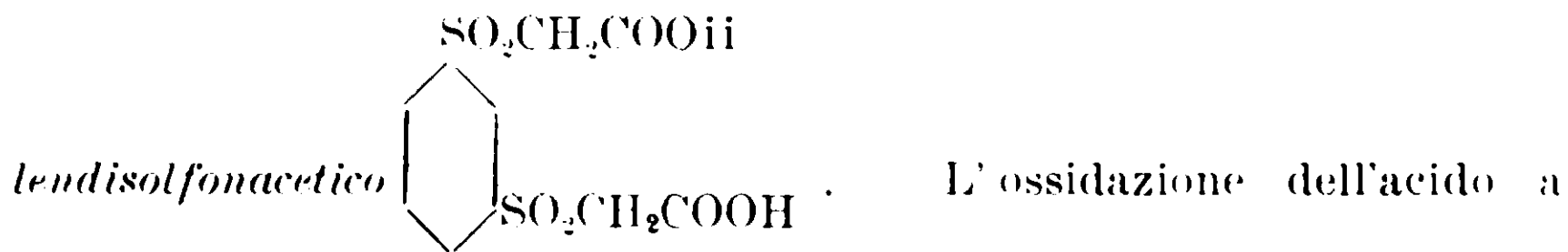
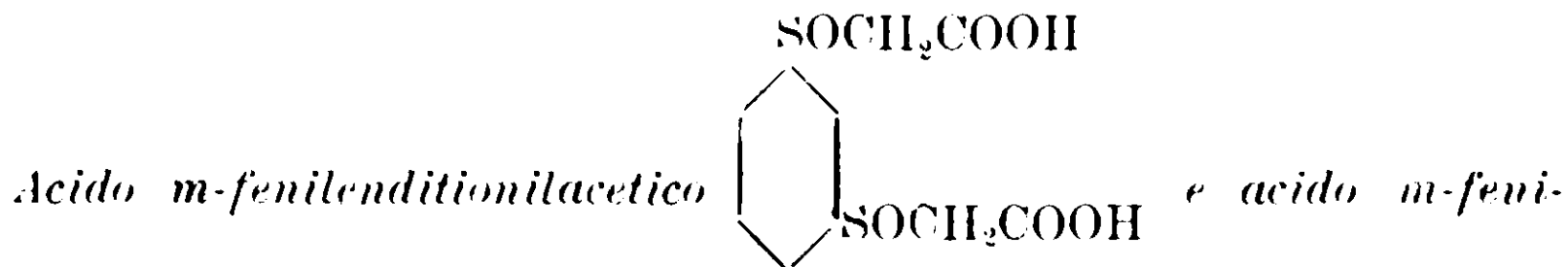
Trovato I.: N 3,58; II.: N 3.60.

Acido monobromotioresorcindiacetico. $C_6H_3.Br\begin{matrix} S.CH_2COOH \\ S.CH_2COOH \end{matrix}$. — Come già dissi i due acidi tioresorcindiacetici non addizionano bromo e soltanto l'acido meta è capace di dare un prodotto di sostituzione, Esso si ottiene aggiungendo ad una soluzione dell'acido meta in acido acetico 99 % del bromo sino a colorazione bruna. Dopo breve riposo comincia a separarsi un composto cristallino bianco ed aprendo il recipiente si nota lo sviluppo di vapori di HBr. Il prodotto raccolto e lavato vien fatto cristallizzare dall'acido acetico o dall'acqua bollente. Esso fonde a 164°, è solubile in alcool metilico ed etilico, in etere acetico ed etere etilico, quasi insolubile in cloroformio, insolubile in etere di petrolio e in benzolo. Negli alcali e nei carbonati si scioglie e riprecipita cristallizzato per aggiunta di H_2SO_4 diluito.

L'analisi del prodotto confermò trattarsi d'un monosostituito.

I. gr. 0,1588 di sostanza diedero gr. 0,0890 di AgBr e gr. 0.2249 di $BaSO_4$.

II. gr. 0,1474 di sostanza diedero gr. 0,2491 di AgBr.

Calcolato per $C_{10}H_9BrS_2O_4$: Br 23,74. S 18,99.

Trovato I.: Br 23,91, S 19,45; II.: Br 23,69.

Acido m-fenilenditionilacetico $C_6H_4(SOCH_2COOH)_2$ [formula di struttura: anello benzenico con SOCH₂COOH in posizione 1,3] *e acido m-fenilendisolfonacetico* $C_6H_4(SO_2CH_2COOH)_2$ [formula di struttura: anello benzenico con SO₂CH₂COOH in posizione 1,3]. L'ossidazione dell'acido a solfossido ed a solfone si compie con acqua ossigenata in soluzione acetica ed a seconda della quantità di ossidante si può ottenere il primo o il secondo di questi composti. Tutti e due questi prodotti di ossidazione si separano dalla soluzione acetica come sostanze bianche che non mi riuscì di ottenere cristallizzate: le soluzioni idroalcooliche dei loro sali sodici precipitano per aggiunta di $AgNO_3$. Il solfossido si ottiene sospendendo gr. 2 di acido (1 mol.) finamente macinato in cm.³ 10-12 di ac. acetico 99 % e aggiungendo cm.³ 2 di perhydrol Merck (2 mol.): lasciando a sè per circa 36 ore la sostanza entra tutta in soluzione che messa ad evaporare a lieve temperatura o in essiccatore di CaO, lascia il solfossido come sostanza bianca,

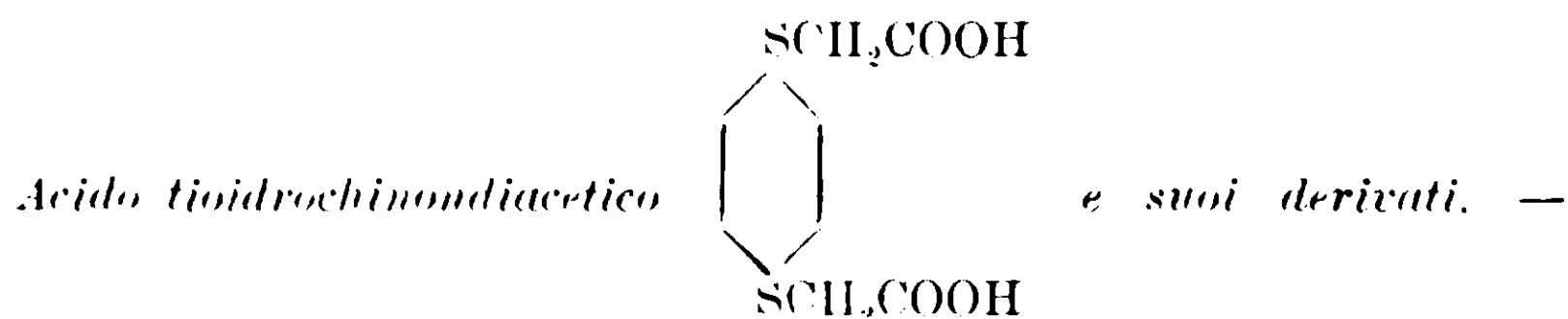
molle, solubile in alcool, abbastanza in acqua, insolubile in etere di petrolio; l'analisi del sale d'Ag diede:

Gr. 0,4032 di sostanza diedero 0,1738 di Ag.

Calcolato per $C_{10}H_8S_2O_6Ag_2$: Ag 42,85; Trovato: Ag 43,10.

Il solfone si ottiene impiegando la quantità doppia di H_2O_2 e operando nelle stesse precedenti condizioni. L'analisi del sale d'argento diede:

Gr. 0,1740 di sost. diedero gr. 0,0699 di Ag.

Calcolato per $C_{10}H_8S_2O_8Ag_2$: Ag 40,29; Trovato: Ag 40.17.

Acido tioidrochinondiacetico ... *e suoi derivati.* — Il ditioidrochinone venne ottenuto da Körner e Monselise [1] per riduzione con Zn e HCl del cloruro dell'acido para-benzoldisolfonico; da Leuckart [2] per diazotazione del p-amidofenildisolfuro, trattamento del derivato con xantogenato di potassio e susseguente saponificazione con potasza alcoolica; da Zincke [3] per riduzione del cloruro dell'acido para-disolfonico del difenildisolfuro.

Io eseguii la preparazione del tioidrochinone secondo le indicazioni dello Zincke preparando cioè dapprima il sale di potassio dell'acido p-disolfonico del difenildisolfuro [4], clorurando questo con ossicloruro di fosforo, e riducendo poi il cloruro ottenuto con Zn e HCl.

La condensazione del tioidrochinone con acido monocloroacetico si compie come è detto per la tioresorcina operando però in soluzione alcoolica: si ottiene così separato tutto il sale sodico del prodotto di condensazione, che sciolto in acqua ed acidificato con H_2SO_4 precipita già cristallizzato l'acido tioidrochinondiacetico. Esso è solubile in acqua, ac. acetico, alcool bollenti ma possiede una solubilità notevolmente inferiore a quella dell'acido meta: è insolubile in cloroformio, benzolo, etere di petrolio: fonde a 216°.

(1) Gazz. chim. ital., *6*, 141.
(2) Iourn. f. prakt. chem., [2], *11*, 205.
(3) Berl. Ber., *42*, 2726 (1909).
(4) Chem. Zentralbl., 2, 495 (1895).

Dai suoi solventi cristallizza in prismetti leggermente giallicci, appuntiti, assumenti l'aspetto di forme lenticolari, che osservate a luce polarizzata con nickol incrociati presentano costantemente estinzione obliqua con birifragenza elevata.

All'analisi diede:

I. gr. 0,1643 di sostanza diedero gr. 0,0623 di H_2O e gr. 0,2786 di CO_2.

II. gr. 0,1673 di sostanza diedero gr. 0,3023 di $BaSO_4$.

Calcolato per $C_{10}H_{10}S_2O_4$: C 46,51, H 3,88, S 24,80.

Trovato I.: C 46,24, H 4,21; II.: S 25,16.

Una determinazione di acidità eseguita sciogliendo l'acido in un eccesso di NaOH $N/_{10}$ e rititolando l'eccesso di base diede:

Gr. 0,2032 di acido furono neutralizzati da cm.³ 15,65 di NaOH $N/_{10}$.

100 gr. dell'acido richiederebbero gr. 31,00 di NaOH.

Trovato gr. 30,80 di NaOH.

La determinazioe della grandezza molecolare col metodo ebullioscopico usando con solvente l'acido acetico diede:

Concentrazione 3,97.

Innalzamento p. eb. dell'acido acetico (corr.) 0°,35.

Peso molecolare calcolato per $C_{10}H_{10}S_2O_4$ = 258; trovato = 286.

(Non potei applicare il metodo crioscopico per la lieve solubilità dell'acido nei solventi normali).

Il *sale sodico* $C_6H_4\begin{matrix}S.CH_2.COONa\\S.CH_2.COONa\end{matrix}$. — È bianco, cristallino, e lo si ottiene precipitando una soluzione alcoolica dell'acido con una soluzione pure alcoolica di NaOH. Lavato con alcool e analizzato arroventandolo con lieve aggiunte di H_2SO_4 diede:

Gr. 0,1702 di sostanza diedero gr. 0,0802 di Na_2SO_4.

Calc. per $C_{10}H_8S_2O_4Na_2$: Na_2SO_4 % 47,02; trov.: Na_2SO_4 % 47,12.

Il *sale d'argento* $C_6H_4\begin{matrix}S.CH_2.COOAg\\S.CH_2.COOAg\end{matrix}$ precipita in bianco dalla soluzione acquosa del sale sodico con $AgNO_3$.

Gr. 0,3006 di sost. diedero gr. 0,1375 di Ag.

Calcolato per $C_{10}H_8S_2O_4Ag_2$: Ag % 45,76; trovato: Ag % 45,74.

Sale d'anilina $C_6H_4(S.CH_2.COOH)_2.2C_6H_5NH_2$. — Si ottiene facendo bollire per breve tempo una soluzione alcoolica dell'acido con un piccolo eccesso d'anilina: per raffreddamento cristallizza il sale in lunghi prismi che si purificano con nuove cristallizzazioni dall'alcool: essi

non hanno un punto di fusione fisso: verso i 123° cominciano a rammolire e a 163° fondono completamente in un liquido giallo.

Una determinazione d'azoto diede:

Gr. 0,2476 di sost. svolsero cm.^{3} 12,40 di Az (a 15° e 770,40 mm.)

Calc. per $C_{10}H_{10}S_2O_4.2C_6H_5NH_2$: Az % 6,30; trov.: Az % 5,95.

Acido p-fenilenditionilacetico $C_6H_4<^{SO.CH_2.COOH}_{SO.CH_2.COOH}$ *e p-fenilendisolfonacetico* $C_6H_4<^{SO_2.CH_2.COOH}_{SO_2.CH_2.COOH}$. — Questi prodotti d'ossidazione si possono ottenere compiendo l'ossidazione con H_2O_2 in soluzione acetica, nelle stesse condizioni come per l'acido meta.

Il solfossido è bianco e cristallizzato dall'alcool fonde a 168° spumeggiando fortemente: dà un sale sodico insolubile in alcool e un sale d'argento bianco poco solubile in H_2O. Quest'ultimo sottoposto all'analisi diede.

Gr. 0,324 di sost. diedero gr. 0,1395 di Ag.

Calcolato per $C_{10}H_8S_2O_6Ag_2$: Ag 42,85; trovato: Ag 43,05.

Il solfone si ottiene subito cristallizzato facendone evaporare la soluzione acetica nella quale si è sciolto durante la lenta ossidazione con acqua ossigenata è poco solubile in acqua e purificato per cristallizzazione dall'alcool fonde a 226° spumeggiando. Il suo sale sodico è solubile in acqua, insolubile in alcool. L'analisi del sale d'argento del solfone diede:

Gr. 0,2615 di sost. diedero gr. 0,1051 di Ag.

Calcolato per $C_{10}H_8S_2O_8Ag_2$: Ag % 40,29; trovato: Ag % 40,19.

Parma — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Sulla chimica del metilene nascente
Nota di E. SERNAGIOTTO

L'azione di disidratanti sugli alcooli fù da tempo utilizzata per la preparazione di idrocarburi non saturi [1].

Le Bel e Grene [2] prepararono il propilene per azione del cloruro di zinco sull'alcool propilico e per azione dello stesso disidra-

[1] Newh C., 177: Seytzeff C. 1898, I, 557; Zelinscki e Zelikoww, Ber., *34*, 3249 ec.

[2] American Chem. Iourn.. 2, 23.

tante sull'alcool metilico ottennero una miscela di composti gassosi che attribuirono alle paraffine ed inoltre una piccola quantità di esametilesaidrobenzolo [1].

Beilstein e Wiegand prepararono il propilene dall'alcool isopropilico disidratandolo con l'anidride fosforica [2], la quale si presta pure per preparazione degli eteri etilico e metilico, dagli alcooli corrispondenti [3].

Questo metodo di preparazione delle olefine ha un'importanza notevole, ma specialmente interessante è il caso dell'alcool metilico, il quale dovrebbe originare il metilene libero, che però fu cercato invano in varii modi [4].

Volli esaminare i prodotti che si formano per azione dell'anidride fosforica su questo alcool ed espongo più oltre i risultati ottenuti. La reazione che ha luogo tra i due corpi è violenta ed ha luogo con forte sviluppo di calore; ma non è certo da ascriversi fra le reazioni pirogenetiche, per il fatto che gli alcooli, per azione del calore, originano dei composti di demolizione e non di polimerizzazione.

L'alcool metilico si scompone in ossido di carbonio ed idrogeno e gli altri alcooli oltre a questi corpi, che sono sempre presenti, danno origine alle aldeidi ed alle olefine loro corrispondenti [5], quindi esistono solo alcune analogie fra l'azione del calore e dei disidratanti sugli alcooli.

Per azione dell'anidride fosforica sopra l'alcool metilico ottenni una complessa serie di idrocarburi, costituita da termini gassosi liquidi e solidi, rispondenti alla formola generale $(CH_2)n$. Gli idrocarburi sono da ascriversi alle olefine ed ai ciclani. Mancano completamente i prodotti ossigenati che si ottengono per azione dell'acido fosforico sull'alcool etilico e manca pure l'etilene.

Questi fatti mi portano a dedurre che la reazione vada secondo l'equazione: $CH_3OH = CH_2 + H_2O$, anzichè secondo le altre possibili che portano in gioco parecchie molecole di alcool metilico suc-

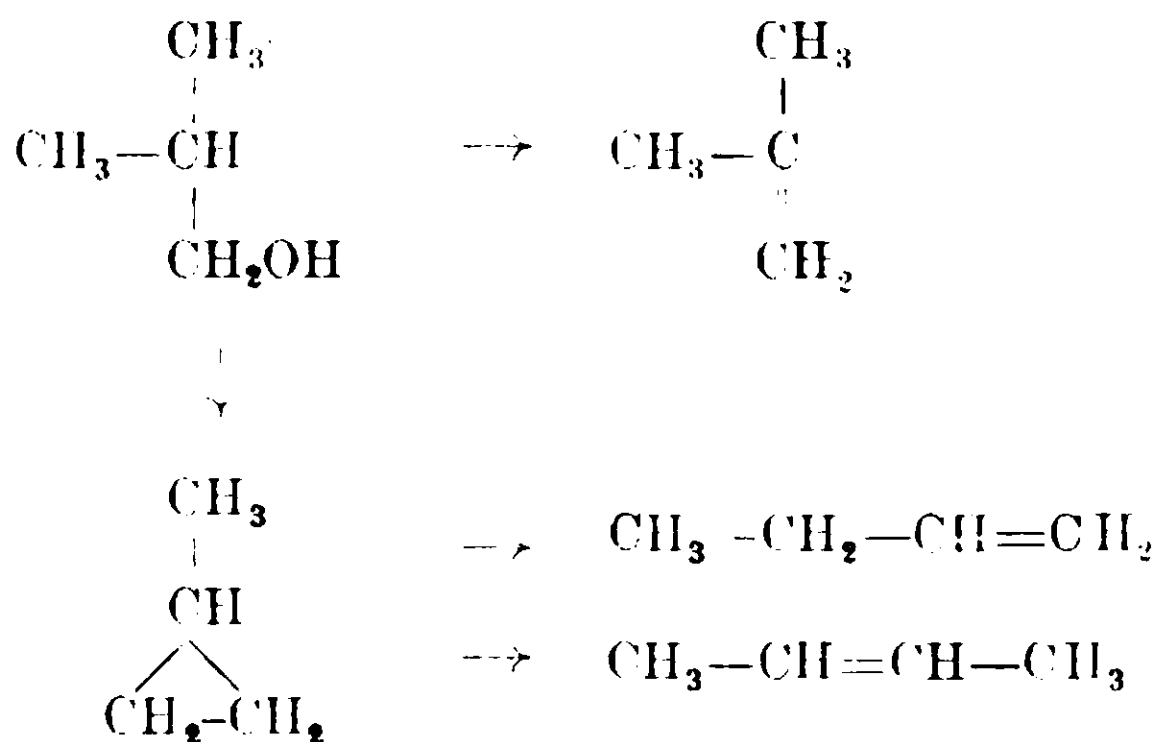
(1) Comp. rend., LXXXVI, 260; Ber. XII, 372.
(2) Ber. XV, 1498.
(3) Lossen e Köhler A., CCLXII, 210.
(4) Ann., *101*, 375; *111*, 250; *120*, 356.
(5) Ber., *35*, 1047.
(6) Ber., *34*, 3579; Ber., *35*, 1057.

cessivamente. perchè avrei dovuto avere fra i prodotti della reazione l'etilene ed anche probabilmente, prodotti ancora ossigenati.

Le olefine si formano invece probabilmente per isomerizzazione dei ciclani, i quali compiono facilmente questa trasposizione. Ad esempio il metiltrimetilene che si forma nella disidrazione dell'alcool propilico si trasforma in α e β butilene (1).

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

$$\downarrow$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ CH_2-CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \longrightarrow CH_3-CH_2-CH=CH_2 \\ \longrightarrow CH_3-CH=CH-CH_3 \end{array}$$

A trasposizioni analoghe a queste attribuisco la formazione delle olefine nel caso da me osservato.

Mi servii di un pallone della capacità di circa tre litri, sul fondo del quale versavo un grosso strato di rena gossolana silicea.

Il pallone è chiuso da un tappo a cinque fori.

Uno dei fori è attraversato da un tubo destinato al passaggio dei prodotti della reazione, un secondo è munito di un tubo a bolle di Kippe formante una chiusura a mercurio, la quale impediva che nel pallone si stabilissero forti pressioni improvvise.

Altri due fori sono attraversati da due tubi di vetro, comunicanti rispettivamente nella parte inferiore e superiore di un imbuto a robinetto contenente l'alcool metilico che serve per la reazione.

Tale disposizione ha lo scopo di evitare che il variare della pressione nell'interno dell'apparecchio faccia cessare od accelerare la caduta dell'alcool metilico nel pallone. Il quinto foro è in comunicazione con un apparecchio di Kipp ad anidride carbonica. Il tubo deferente è collegato con un refrigerante ad acqua che a sua volta comunica con un altro assai lungo, a serpentino, raffreddato con ghiaccio e sale. L'estremità di questo serpentino entra a tenuta,

(1) I. pr. Ch., (2) *42*, 152-54; Bull. Soc. Ch., *29*, 306; Ann. Ch. Ph., (5), *28*, 508.

mediante tappo di gomma a due fori, nel collo di un palloncino, raffreddato con misegulio frigorifero. L'altro foro del tappo comunica con una bottiglia di sicurezza ad acqua, unita a due bottiglie di lavaggio contenenti bromo, ed una terza con acqua, comunicante con un gasometro Bunsen.

Nel pallone si introduce mezzo kg. di anidride fosforica; e nell'imbuto a robinetto sovrastante 500 gr. di alcool metilico assoluto (anzichè 348 come sarebbe il calcolato) indi si fa passare in tutto l'apparecchio una corrente di CO_2 lavata in permanganato ed acido solforico, fino a che tutta l'aria sia scacciata. Ciò si riconosce facilmente, osservando tutto il gas che si sviluppa all'estremità libera dell'apparecchio sia solubile in potassa. Ciò avvenuto, si comincia a lasciare gocciolare l'alcool sull'anidride fosforica regolando la reazione in modo che le gocciole siano staccate le une dalle altre. In questo modo si ottiene che la quantità minima di alcool passi nei prodotti della reazione. Durante l'operazione si lascia aperta la comunicazione coll'apparecchio a CO_2, in modo che si ottiene, regolando opportunamente questo, che la corrente di anidride carbonica serva da regolatore, accelerando, se nell'interno diminuisce la pressione, cessando completamente, se la pressione invece aumenta.

Non appena l'alcool arriva in contatto coll'anidride, si ha una violenta reazione, con fortissimo sviluppo di calore e la produzione di composti, i quali sono completamente volatili in tali condizioni; ma che condensano e in gran parte nel sistema refrigerante, mentre ciò che non condensa nel palloncino di raccolta, trascinato dalla corrente di CO_2 arriva sul bromo delle bottiglie di lavaggio, e si combina per la massima parte.

Nel gasometro arrivano, trascinati dalla corrente di CO_2 le frazioni che non si sono combinate col bromo.

Queste sono in quantità assai piccole. Nel pallone collettore vanno a raccogliersi le frazioni liquide.

Quando tutto l'alcool metilico è sceso nel pallone, si riscalda questo a bagno di sabbia fino a che non distilla più niente. Vengono così eliminate le ultima frazioni, che per la diminuita intensità della reazione non sono distillate da sole.

A fine reazione si stacca il pallone collettore e si diluisce il contenuto con acqua ghiacciata, decantando la frazione surnuotante, che viene lavata replicatamente con acqua ghiacciata per eliminare l'al-

cool che fosse passato trascinato dai prodotti della reazione. Si ottengono così circa 50 cmc. di un liquido, giallo per trasparenza, verde azzurro per riflessione, di odore nettamente petrolico, più leggero dell'acqua, avente insomma tutte le apparenze di petrolio grezzo (potei finora ottenere circa 250 cmc. di questo liquido),

Nelle bottiglie a bromo si sono intanto formati i bromoderivati delle frazioni più volatili.

Bromuri. — Il prodotto delle varie operazioni si sottopone ad una corrente di CO_2 lavata, per eliminare l'eccesso di bromo, indi si lavano con acqua alcalina per carbonato s[illegible]co poi con acqua distillata fino a reazione neutrale, si seccano accuratamente su solfato e carbonato sodico calcinati.

Si ottiene così un liquido giallognolo di odore acutissimo, simile a quello del bromuro di etilene, irritantissimo, che dà:

P. s. (19°) 1,9030, Nd 1,5223.

Distillato frazionatamente dà:

N.	P. e.	Nd	P. s.
1	141°	1,5187	—
2	142	1,5187	—
3	141	1,5187	1,9494
4	198	1,5187	1,9403
5	150	1,5159	—
6	155	1,5155	—
7	163	1,5153	—
8	164-66°	1,5145	—

Analizzati danno:

N.	Sost. gr.	Br. Gr.	Br %
2	0,1363	0,10714	78,61
3	0,1646	0,12793	77,72
4	0,2568	0,27426	76,86
5	0,1337	0,10154	76,20
6	0,2163	0,16303	75,37
7	0,1499	0,11348	75,70
8	00,1403	[illegible]0389	74,05

Calcolati per $C_3H_6Br_2$ Br % = 79,19

C[illegible]$_2$ Br % = [illegible]05.

Le prime frazioni hanno proprietà fisiche e composizioni tali che si avvicinano assai al bromuro di propilene. Le ultime frazioni si avvicinano invece al bromuro di butilene normale, con cui coincide completamente l'ultima, le cui proprietà, confrontate con quelle del bromuro di butilene normale, sono:

	P. eb.	P. s.	Nd	Br %
Bromuro sintetico	164°-66°	1,8831	1,5145	74,05
Bromuro di N butilene [1]	165°-66°	1,876	?	74,05

Per identificare i componenti delle prime frazioni si riunirono queste, ridistillandole poi frazionatamente con gran cura. Si ottenne:

N.	P. e.	P. s.	Nd
1	139°	1,9584	1,5188
2	140	1,9571	1,5174
3	141°-42°	1,	1,5159
4	fino a 148°	—	1,5147

Analizzate dànno:

I. sost. gr. 0,3255 Br. gr. 0,25987 Br % 79,83
II. » » 0,3310 Br. » 0,26386 Br % 79,72.

Per questa composizione e per le proprietà fisiche si avvicinano molto al bromuro di propilene normale che dà:

P. eb. 141°,6 P. s. 1,955 Br % 79,19 [2].

Il piccolo eccesso di bromo è da ritenersi dovuto alla parziale decomposizione che avviene durante la loro distillazione a pressione ordinaria.

La miscela dei bromuri è dunque composta; come risulta dai fatti suesposti, e dal variare graduale delle proprietà fisiche e della composizione chimica, di N propilene e di N butilene, manca affatto l'etilene, che, a priori, sarebbe stato fra i possibili polimeri, del metilene il più semplice ed il più probabile. In caso di sua presenza sarebbe stata assai facile e sicura la sua identificazione, perchè esso avrebbe reagito col Br più facilmente di tutti gli altri composti presenti, dando il suo bromuro che si stacca assai per proprietà e composizione da tutti quelli riscontrati nel miscuglio esaminato, dando esso infatti:

(1) Wurtz. Ann., *152*, 23.
(2) Linnemann A., *136*. 51.

	P. eb.	P. s.	Nd.	Br %
Simmetrico (Régnaulth)	131°,6	2,2132	1,5492	85,09
Asimmetrico (Anschütz) [1]	110 ,12	2,1000	1,5245	»

Esame preliminare delle frazioni liquide.

Ritenni interessante fare la distillazione delle frazioni volatili e lo studio preliminare delle frazioni stesse sui prodotti di tre operazioni distinte, fatte con quantità sempre crescenti di alcoole metilico e di anidride fosforica, per vedere se i prodotti della reazione si mantenessero visibilmente omogenei nelle varie operazioni. Ottenni infatti la operazione:

Da gr. 500 di anidride fosforica e 400 di alcoole. Resa gr. 30 di idroc.

Distillati dànno:

N.	P. eb.	P. s.	N. d.
1	60°	0,6896	1,3819
2	80-,95	—	1,4029
3	100-,05	0,7276	1,4029
4	130	0,7859	1,4271
5	170	0,8501	1.4541
6	220	0,8868	1,4805
7	260	0,9222	1,5009

Si ha inoltre un piccolo residuo solido.

2. Operazione.

Da gr. 800 di anidride fosforica e 600 di alcool, resa gr. 48 di idroc.

Frazionati dànno:

N.	P. eb.	P. s.	Nd.
1	30°-50°	0,6212	1,3801
2	60	0,6612	1,3795
3	70	0,7028	1,3909
4	85	0,7241	1,4009
5	105	0,7404	1,4090
6	135	0,7753	1,4259
7	150	0,8029	1,4381
8	175	0,8402	1.4592
9	190	0,8567	1,4706
10	210	0,8817	1,4876
11	260	0,9145	1,5009

Inoltre un piccolo residuo solido.

[1] Ann., *235*, 302.

3. Operazione.

Da kg. 2,500 di anidride fosforica e gr. 2,000 di alcool. Resa gr. 185.

N.	P. eb.	P. s.	Nd.
1	35°	—	—
2	45	—	—
3	55	—	—
4	70	—	—
5	95	—	—
6	110	0,7445	1,4140
7	130	0,7582	1,4215
8	140	0,7613	1,4243
9 (H=45 mm.)	71°-81°	0,7775	1,4279
10	82 -83	0,7950	1,4236
11	105	0,8195	1,1505
12	120	0,8462	1,4609
13	130	0,8654	1 4701
14	140	0,8777	1,4830
15	170	0,9001	1,4961

L'ultima frazione cristallizza in parte nel tubo del refrigerante le prime 5 frazioni vengono riunite e ridistillate lentamente, con forte deflemmazione. Dànno:

N.	P. eb.	P. s.	Nd.
1	43°	0,6349	1,3637
2	48	0,6355	1,3688
3	54	0,6534	1,3789
4	60	0.6619	1,3761
5	72	0,6689	1,3804
6	82	0,6832	1,3879
7	92	0,6853	1,3880

(Le frazioni bollenti sotto i 40 gradi, in quantità notevole, non furono ancora esaminate; mal prestandosi al loro studio l'alta temperatura delle giornate estive di Cagliari).

Come risulta da queste tre serie di dati, il tipo generale dei componenti delle frazioni analoghe per temperatura di ebullizione non varia, data la sostanza delle altre proprietà fisiche. Il residuo della ridistillazione delle prime frazioni dell'ultima preparazione,

vien messo in un separatore a robinetto e raffreddato con cura, indi addizionato a poco a poco di acqua di bromo ghiacciata. Il miscuglio ad ogni aggiunta si agita vivamente e si seguite nell'addizione del bromo fino a che che questo non si scolori più che molto lentamente, in modo che la frazione surnuotante resti colorata in giallo in modo persistente. L'operazione si fa al riparo della luce viva. Il liquido surnuotante si separa e si secca, indi si distilla ad H = 100 mm. raccogliendo le frazioni al disotto di 50°. Il distillato che dà appena la reazione del bromo (col filo di ossido di rame) si sbatte ripetutamente con acido solforico concentrato, il quale però non si colora affatto, dimostrandosi così la mancanza di olefine. Il residuo, seccato e distillato. dà: (H = 100°).

N.	P. eb.	P. s.	Nd.
1	37°	0,7165	1,4016
2	42	0,7367	1,4172
3	48	—	1.4264
4	50	—	1,4293

È notevole l'esaltazione delle proprietà fisiche, di queste frazioni da cui si sono eliminate le olefine, in confronto delle analoghe non sottoposte ad eguale trattamento.

Per rendere più evidente tale variazione, il trattamento venne eseguito su frazioni le cui costanti fossero già state determinate. A tale scopo, parte delle frazioni 10-12-14-15 vennero lavate ripetutamente con acido solforico concentrato il quale distrugge i composti non saturi, lasciando inalterati i ciclometileni, e l'operazione fu ripetuta fino a che l'acido rinnovato non si colorasse ulteriormente, Le frazioni così ottenute dànno, in confronto delle stesse greggie:

	Grezze		Lavate	
N.	P. s.	Nd.	P. s.	Nd.
10	0,7950	1,4236	0,7871	1,4433
12	0,8462	1,4609	0,8256	1,4548
14	0,8777	1,4830	0,8782	1,4802
15	0,9001	1,4961	0.8965	1,4939

La diminuzione del peso specifico è dovuta assai probabilmente alla eliminazione di prodotti catramosi, che inquinano le frazioni grezze le quali sono infatti colorate in giallo, a differenza di quelle lavate, che sono incolore. Questo fatto è dimostrato pure dalle ana-

lisi eseguite sulle singole. La composizione delle diverse frazioni si mantiene abbastanza costante.

Se ne stacca invece la prima frazione della terza preparazione, la quale dà:

(P. eb. 43°, P. s. 0,6349, Nd. 1,3637).

Sost. 0,1552.

CO^2 gr. 0,4696.

H^2O gr. 0,2178.

Sost. gr. 0,1143.

CO_2 gr. 0,3492.

H_2O gr. 0,1591.

	I	II	Calc. per C_6H_{14}
C %	83,76	83,31	83,7
H %	15,65	15,17	16,27

La 2 frazione della 2 preparazione dà:

(P. eb. 60°, P. s. 0,6612, Nd. 1,3795).

Sost. gr. 0,1199.

CO_2 gr. 0,3554.

H_2O gr. 5,1613.

C % 84,50 H % 14,1.

Per la seconda frazione della 2 preparazione (lavato con Br e acido solforico).

P. eb. H = 100 mm. 43°, P. s. 0,7367, Nd. 1,4172).

Sost. gr. 0,2090.

CO_2 gr. 0,6543.

H_2O gr. 0,2821.

C % 85,38 H % 14,9.

Le frazioni più elevate, grezze, dànno:

N. 10 (P. eb. H = 100 mm. 82°-83°, P. sp. 0,7950, Nd. 1,4236).

Sost. gr. 0,3045.

CO_2 gr. 0,9469.

H_2O gr. 0,3619.

C % 84,80 H % 13,22.

N. 12 (P. eb. H = 100 mm. 120, P. s. 0,8462, Nd. 1,4609.

Sost. gr. 0,2630.

CO_2 gr. 0,8224.

H_2O gr. 0,3092.

C % 85,27 H % 13,05.

Queste due irazioni, lavate come fu detto e distillate, dànno:

Sost. gr. 0,1384.

CO_2 gr. 0,4232.

H_2O gr. 0,1698.

C % 85,61 H % 13,99.

La composizione si tiene quindi sempre assai vicina a quella calcolata per (CH_2) che è appunto C % 85,7 H % 14,3.

Data tale costanza di composizione era utile determinare la grandezza molecolare delle varie frazioni per avere un indizio sulla loro costituzione. Ciò fu fatto finora solo per le prime frazioni. I risultati ottanuti sono:

(Coll'apparecchio di Meyer).

1. fraz. P. eb. 43°.

Sost. gr. 0,0752 V. (H) cmc. 22,80.

H = 760,80 mm., T = 28,5, V (0,770) cmc. 19,880448.

D = 42,03.

Sost. gr. 0,0660, V(H.T) cmc. 20,40.

H = 760,80 mm., T = 28,5, V (0,760) cmc. 17,7862.

D = 41,24.

	I	II
M =	84,06	82,48

Calcolato per C_6H_{12}: 84,00.

2. fraz. P. eb. 48°.

Sost. 0,0714.

V (HT) cmc. 21,80.

H = 760,80 mm., T = 28°,5 V (0°,760) = cmc. 19,00742.

H = 42,33.

Sost. gr. 0,0654 V (HT) cmc. 19,60.

H = 760,80, T = 28°,5, V (0°,760) cmc. 17,08924.

D = 42,74.

	I	II
M =	84,66	85,48

L'ana[illegible] di questa frazione, come fu già detto, la farebbe ritenere una paraffina e precisamente C_6H_{14} per cui M = 86.

3. fraz. P. eb. [illegible]°.

Sost. gr. 0,0732 V (HT) cmc. 21,5.

H 760,80 T 28°,5 V (0°,760) 18,7458.

D = 43,4 M = 86,80.

Cagliari — Istituto chimico della R Università.

Dibenziltioresorcina e dibenziltioidrochinone.

Nota di CESARE FINZI.

In due note precedenti [1] studiando il comportamento della difenaciltioresorcina e dell'acido meta-fenilentioacetico, avevo constatato come di fronte agli alogeni, questi composti potessero dare molto facilmente prodotti di sostituzione nel nucleo : avevo constatato inoltre come l'acido para-fenilentioacetico al contrario, trattato nelle stesse condizioni non desse nè prodotti di sostituzione, nè prodotti di addizione.

Le prime osservazioni confermavano quelle di Zincke o Krüger [2] sulla facilità degli eteri della tioresorcina a dare prodotti di sostituzione: il fatto invece che l'acido para-fenilentioacetico non desse alcun prodotto di addizione alogenica era contrario a quanto era noto sulle proprietà basiche che possiedono gli atomi di zolfo del tioidrochinone. Risulta infatti da un lavoro di Zincke e Frohneberg [3] che l'etere dimetilico del tioidrochinone può addizionare facilmente due molecole di Bromo o di Iodio per dare un perbromuro ed un periodùro della formola $C_6H_4\begin{matrix} SX_2CH_3 \\ SX_2CH_3 \end{matrix}$.

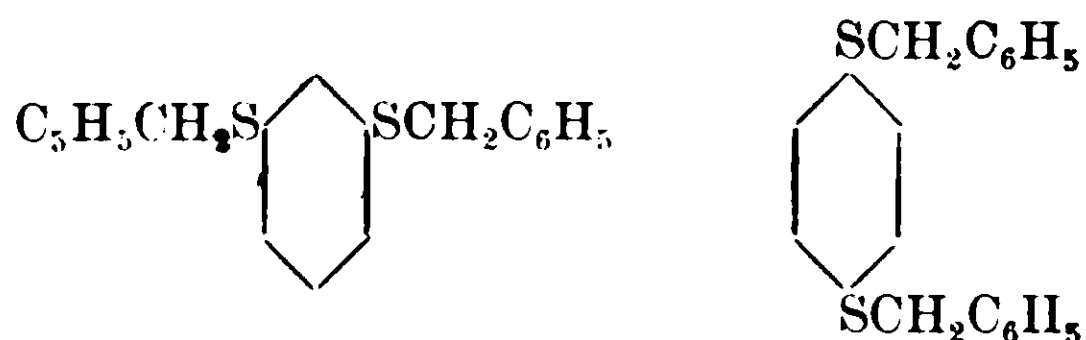
Ora il fatto che l'acido para-fenilentioacetico non desse prodotti di addizione alogenica poteva verosimilmente spiegarsi coi ritenere che i gruppi CH_2COOH fortemente negativi neutralizzassero il potere basico degli atomi di zolfo e ne venisse di conseguenza impedita la combinazione con gli alogeni.

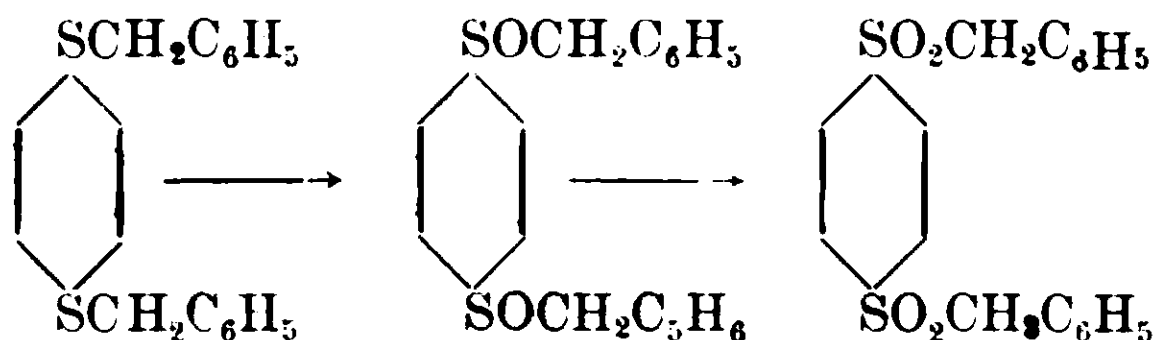
Ad ogni modo e per portare nuovo contributo alla differenza di comportamento dei derivati dei due meta e para-fenilendimercaptani e anche per l'interesse che presentano gli studi sulle proprietà basiche dello zolfo in composti di questa natura [4] ho preso in esame i derivati dibenzilici dei due tiofenoli meta e para, essendo questi eteri sostanze facilmente cristallizzabili e anche di rapida preparazione quando però si abbiano già pronti i due mercaptani la cui preparazione è all'opposto operazione non scevra da difficoltà.

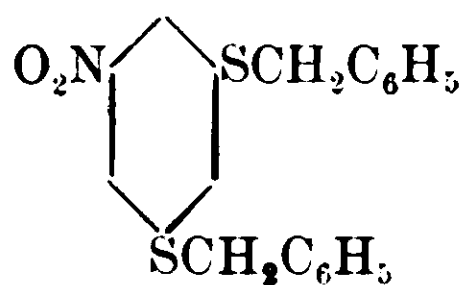
(1) Gazz. chim. it., *45*, II, 646 (1913) e *46*, I (1914).
(2) Berl. Ber., *45*, 3469 (1912).
(3) Berl. Ber., *42*, 2722 (1909).
(4) E. Fromm, Die basischen Eingenschaften der Sulfoxyde. Ann., *374*, 90 e Ann., *376*, 75.

La dibenziltioresorcina venne già ottenuta da Zincke [1] per condensazione del cloruro di benzile con la tioresorcina: l'Autore dà a questo composto il punto di fusione di 50°; io ottenni con lo stesso procedimento il derivato che fondeva invece a 60°.

Il dibenziltioidrochinone venne preparato condensando ancora il cloruro di benzile con il tioidrochinone: è anch'esso una sostanza bianca, ben cristallizzata che fonde a 127°:

$C_5H_5CH_2S$ / $SCH_2C_6H_5$ (anello benzenico, posizioni meta)　　　$SCH_2C_6H_5$ / $SCH_2C_6H_5$ (anello benzenico, posizioni para)

Una differenza si riscontra già tra i due composti isomeri nella diversa resistenza che essi offrono agli agenti di ossidazione: l'etere meta si lascia ossidare facilmente a freddo con l'H_2O_2 in soluzione acetica a solfossido e a solfone [2], l'etere para invece ossidato con un eccesso di H_2O_2 a freddo, oppure con bicromato o anche con HNO_3 forma soltanto il solfossido corrispondente e il solfone si può solo ottenere operando l'ossidazione con H_2O_2 in soluzione acetica bollente:

$SCH_2C_6H_5$ / $SCH_2C_6H_5$ ⟶ $SOCH_2C_6H_5$ / $SOCH_2C_5H_6$ ⟶ $SO_2CH_2C_6H_5$ / $SO_2CH_2C_6H_5$

Pure differente è il comportamento con l'HNO_3: la dibenziltioresorcina, per quanto più facilmente ossidabile dei derivati del tioidrochinone, con HNO_3 non si lascia ossidare, ma anche in questo caso per la facile tendenza dei derivati meta a dare prodotti di sostituzione forma un mononitroderivato:

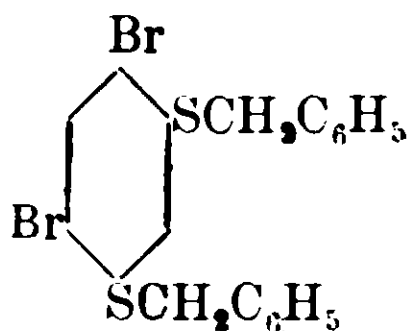
O_2N / $SCH_2C_6H_5$ / $SCH_2C_6H_5$ (anello benzenico)

Il dibenziltioidrochinone, come già dissi, non dà invece alcun prodotto di sostituzione, ma l'HNO_3 anche a freddo funzionando da

[1] Berl. Ber., *45*, 3475 (1912).
[2] Zincke e Krüger, loc. cit.

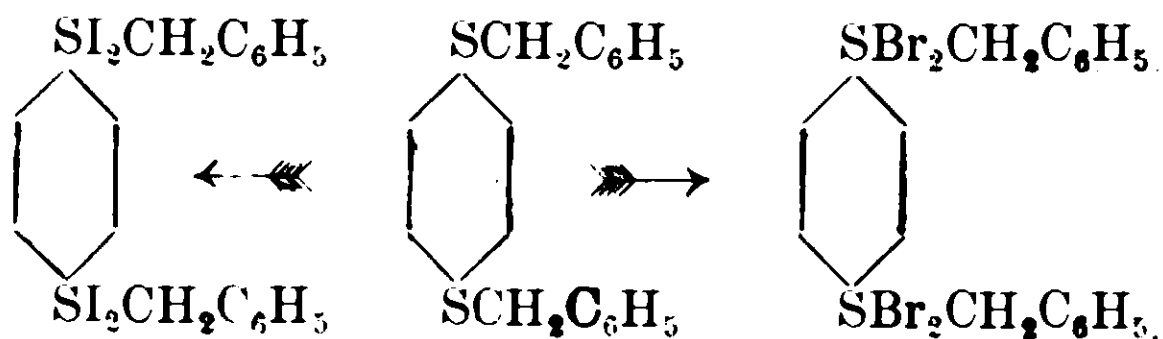
ossidante trasforma il derivato tioidrochinone nel solfossido corrispondente.

Questa differenza nella tendenza degli atomi d'idrogeno nucleari a dare o meno prodotti di sostituzione, si rende assai evidente nel comportamento dei due isomeri di fronte agli alogeni, e al bromo in ispecie.

La dibenziltioresorcina al pari degli altri eteri noti del meta-fenilendimercaptano [1] dà con grande facilità prodotti di sostituzione alogenica: sciolta infatti in cloroformio o in etere e addizionata di una soluzione pure cloroformica o eterea di Bromo, l'alogeno viene presto assorbito, la soluzione svolge abbondanti vapori di acido bromidrico, e per evaporazione del solvente si ottiene il prodotto di bromurazione che l'analisi dimostra contenere due atomi di alogeno. Sulla posizione dei due sostituenti nucleari in base alle osservazioni di Zincke sui derivati alogenati degli eteri della tioresorcina, si può ritenere che anche nel nostro caso i due atomi di bromo entrino in posizione orto rispetto ai due atomi di zolfo:

Br
$SCH_2C_6H_5$
Br
$SCH_2C_6H_5$

Il derivato dibenzilico del tioidrochinone non mostra ugual comportamento, esso, trattato nelle stesse condizioni, non dà prodotti di sostituzione; ma la maggior basicità degli atomi di zolfo in posizione para riesce evidente dal fatto che con questo trattamento vengono addizionati 2 atomi di alogeno ad ogni atomo di zolfo: così aggiungendo ad una soluzione in cloroformio e in etere del dibenziltioidrochinone una soluzione di bromo negli stessi solventi, non si nota alcun svolgimento gassoso, ma quasi immediatamente precipita un composto cristallino rosso che è il perbromuro; in eguali condizioni si separa per trattamento con iodo il corrispondente perioduro bruno.

$SI_2CH_2C_6H_5$ ← $SCH_2C_6H_5$ → $SBr_2CH_2C_6H_5$

$SI_2CH_2C_6H_5$ ← $SCH_2C_6H_5$ → $SBr_2CH_2C_6H_5$.

[1] Zincke e Krüger, loc. cit.

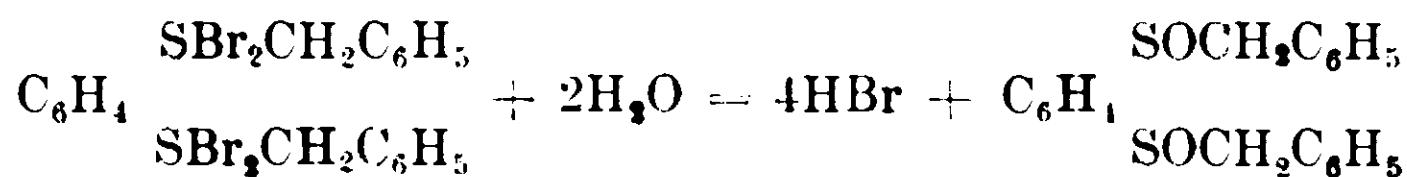
Dai più recenti lavori di Zincke [1], di Fries e Volk [2], di Fromm [3] ed altri risulta come in generale i tioderivati capaci di formare prodotti di addizione alogenica, diano degli ossidi la cui basicità si rende evidente dal fatto che trattati in solventi anidri con HBr o con HI formano con eliminazione di acqua gli alogenuri corrispondenti: così era verosimile ritenere che lo stesso fatto avvenisse nel nostro caso.

Questo invece non è: sospendendo il solfossido finemente macinato in cloroformio o etere secco e saturando con HBr, la sostanza si scioglie, la soluzione si colora in rosso, perchè si libera bromo, e per evaporazione del solvente, cristallizza una sostanza bianca, che non contiene alogeni, e che dal punto di fusione 127° è stata riconosciuta essere il dibenziltioidrochinone inalterato: in questo caso dunque l'HBr non ha che una funzione di riducente e il solfuro in quelle condizioni non è capace di addizionarsi il bromo che si rende libero.

Anche con HI avviene lo stesso fatto, non si forma il perioduro, ma si libera il dibenziltioidrochinone.

Come tutti gli iodosolfuri, anche quello del dibenziltioidrochinone è assai stabile e si può conservare abbastanza a lungo senza che subisca decomposizione evidente; non così avviene del perbromuro invece che all'aria nel periodo di qualche giorno perde il suo bromo e forma, non già il solfossido, come era verosimile ritenere dovesse formarsi, ma il solfuro inalterato.

Il perbromuro bollito con acqua e più rapidamente con soluzioni alcaline, subisce la scissione idrolitica e si trasforma nel solfossido corrispondente:

$$C_6H_4\begin{matrix}SBr_2CH_2C_6H_5\\SBr_2CH_2C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O = 4HBr + C_6H_4\begin{matrix}SOCH_2C_6H_5\\SOCH_2C_6H_5\end{matrix}$$

Mentre la scissione idrolitica del perbromuro si compie tanto facilmente non altrettanto avviene per il perioduro: in tutti i periodosolfuri fin'ora noti, la velocità di dissociazione è maggiore di quella d'idrolisi e così avviene che essi bolliti sia con acqua, sia con alcali

(1) Berl. Ber., *42*, 2731 e *45*, 3467 e 3478.
(2) Ann. d. Ch., *381*, 339.
(3) Ann. d. Ch., *374*, 94 e *396*, 95.

perdano il loro iodo senza formare il solfossido, ma ridando il solfuro inalterato.

Però da una recente pubblicazione risulta che Fromm [1] riuscì a trasformare alcuni perioduri nei solfossidi corrispondenti facendo sgocciolare una soluzione acquosa di acetato d'argento in una soluzione acetica del perioduro: essendo questo comportamento assai interessante perchè non comune a tutti i perioduri, ho voluto provare se col nostro prodotto avvenisse la stessa trasformazione. Essa è completamente riuscita: aggiungendo infatti al perioduro sospeso in acido acetico concentrato una soluzione acquosa di acetato di argento, si vede il composto scolorire completamente e filtrando la soluzione calda, cristallizza una sostanza bianca che dal punto di fusione fu riconosciuta per il solfossido.

PARTE SPERIMENTALE

In collaborazione con la laureanda Vittoria Furlotti.

Dibenziltioresorcina. — Gr. 2 di tioresorcina (1 mol.) sciolti in alcool e neutralizzati con lieve eccesso di soluzione acquosa di NaOH vengono addizionati a piccole frazioni di gr. 4 di cloruro di benzile (2 mol.): agitando vivamente si nota dopo qualche tempo un intorbidamento del liquido, mentre la massa si riscalda notevolmente. Si raffredda con acqua e si lascia per breve tempo in riposo fino a che il prodotto di condensazione si sia ben separato ed il liquido tornato limpido. Si filtra allora alla pompa, si lava con alcool e poi abbondantemente con H_2O; il prodotto che così si ottiene essicato pesa gr. 4, rendimento quindi quasi teorico. Ricristallizzato dall'alcool etilico si presenta in tavole splendenti che fondono a 60°.

La dibenziltroresorcina è assai solubile in benzolo, cloroformio, etere etilico, è pure discretamente solubile in alcool etilico, acido acetico ed etere di petrolio bollenti.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I, gr. 0,1726 di sostanza diedero gr. 0,4718 di CO_2 — gr. 0,0872 di H_2O

II, gr. 0,1420 di sostanza diedero gr. 0,2072 di $BaSO_4$

	C	H	S
Calcolato per $C_{20}H_{18}S_2$	74,53	5,59	19,87
Trovato I	74,55	5,61	— —
II			20,04

(1) Ann., *396*, 92.

La dibenziltioresorcina può ossidarsi come fu già provato da Zincke e Krüger [1] a solfossido che fonde a 131° e a solfone che fonde a 228°.

Il solfossido sciolto in cloroformio secco e saturato con HBr gassoso, si colora fortemente in bruno perchè si libera del Bromo; se dalla soluzione cloroformica così trattata viene eliminato il Bromo dibattendola con soluzione acquosa di alcali, rimane per evaporazione del solvente una sostanza oleosa gialliccia, che soffregata con alcool rapidamente cristallizza; purificata per cristallizzazione dall'alcool o dall'acido acetico fonde a 60° e perciò fu riconosciuta essere dibenziltioresorcina. Se invece la soluzione cloroformica del solfossido saturata con HBr si lascia a sè per qualche tempo, non si ottiene la dibenziltioresorcina, ma il suo prodotto di bromurazione che fonde a 107°.

Dibromodibenziltioresorcina — $C_6H_2Br_2{}^{SCH_2C_6H_5}_{SCH_2C_6H_5}$ — Trattando una soluzione eterea secca di dibenziltioresorcina con Bromo fino a colorazione bruna, non si nota da principio che una lieve decolorazione, ma lasciando a se la soluzione, per circa due giorni, aprendo il recipiente si osserva dal colore più chiaro della soluzione che bromo è stato assortito, e gli abbondanti vapori di HBr, che si svolgono dimostrano che si è formato un prodotto di sostituzione. La soluzione messa ad evaporare su calce viva depone una sostanza bianca cristallina che raccolta e ricristallizzata dall'etere etilico si separa in grosse tavole fondenti a 107°.

Il prodotto è solubile in alcool e acido acetico bollenti, pure assai solubile in benzolo e cloroformio. Una purificazione della sostanza si può pure ottenere precipitandone la soluzione cloroformica con aggiunta di alcool etilico.

L'analisi del composto dimostrò trattarsi del dibromosostituito.

I gr. 0,3286 di sostanza diedero gr. 0,2570 di AgBr e gr. 0,3250 di $BaSO_4$.

		Br	S
Calcolato per $C_{20}H_{16}Br_2S_2$		= 33,33	= 13,13
	Trovato	33,28	13,50

Mononitrodibenziltioresorcina $C_6H_3NO_2{}^{SCH_2C_6H_5}_{SCH_2C_6H_5}$ — Gr. 2 dibenziltioresorcina finemente macinati vengono ricoperti in un bicchierino

[1] Loco citato.

di HNO_3 concentrato: bisogna lasciare reagire a lungo la sostanza, e agitare vivamente con uno specillo affichè si abbia una completa nitrazione. Con questo trattamento la dibenziltionsorcina rammollisce e imbrunisce notevolmente, diluendo poi con H_2O la sostanza ritorna quasi solida, si scioglie allora dopo averla lavata abbondantemente con acqua, in etere, il quale, lasciato evaporare, depone una sostanza gialla abbastanza ben cristallizzata insieme a del prodotto oleoso. Si filtra alla pompa la sostanza solida che viene purificata per recristallizzazione dall'alcool bollente; essa si separa in forma di bei prismi gialli che fondono a 92°. Essi sono solubili in acetone e cloroformio, insolubili in etere di petrolio.

Una determinazione d'azoto diede risultati che rispondono a quelli calcolati per il mononitroderivato:

G. 0,2510 di sostanza svolsero cm_3 8,10 di azoto (a 12°,5 e 767,2 mm.).

Calcolato per $C_{20}H_{17}NO_2S_2$	N = 3,82
Trovato	3.85

Dibenziltioidrochinone $C_6H_4{SCH_2C_6H_5 \atop SCH_2C_6H_5}$ — Si ottiene operando, come per la dibenziltioresorcina, addizionando cioè a freddo cloruro di benzile ad una soluzione acquosa alcoolica di tioidrochinone in presenza di NaOH.

Il dibenziltioidrochinone fonde a 127°, si presenta in larghe squamette brillanti di forma rombica: è poco solubile in alcool bollente, in acido acetico bollente, assai meno della dibenziltioresorcina; abbastanza solubile in etere e più ancora in cloroformio e benzolo dalle cui soluzioni riprecipita per aggiunta di alcool.

All'analisi si ottenne:

I gr. 0,1519 di sostanza diedero gr. 0,0758 di H_2O e gr. 0,4169 di CO_2.

II gr. 0,1584 di sostanza diedero gr. 0,2334 di $BaSO_4$

	H	C	S
Calcolato per $C_{20}H_{18}S_2$	— 5,59	C 74,53	S 19,87
Trovato I	5,55	74,85	— —
II	—	—	20,23

Solfossido del dibenziltioidrochinone $C_6H_4{SOCH_2C_6H_5 \atop SOCH_2C_6H_5}$ — Gr. 2 di dibenziltroidiochinone finemente macinati vennero sospesi in cm^3 14 di acido acetico al 99 % e addizionati di cm^3 1,6 di Perhydrol Merck. Lasciato tutto a sè per tre giorni, la sostanza si ossida senza pas

sare in soluzione. Raccolto il precipitato e lavato con etere acetico, viene fatto cristallizzare dall'acido acetico bollente: ottenuto in tal modo fonde a 241°: è insolubile in cloroformio e etere.

All'analisi :

I gr. 0,2042 di sostanza diedero gr. 0.5098 di CO_2 e gr. 0,0868 di H_2O.

II gr. 0,2150 di sostanza diedero gr. 0.5355 di CO_2 e g. 0,0986 di H_2O.

Calcolato per $C_{20}H_{18}S_2O_2$	C 67,79	H 5,08
Trovato I	68,08	4,72
II	67,92	5.09

Come fu già detto il solfossido può ottenersi per ossidazione del dibenziltioidrochinone con bicromato potassico in soluzione acetica, come anche per trattamento con HNO_3 concentrato; con questo ultimo trattamento la sostanza da prima rammollisce imbrunendo, mentre si svolgono abbondanti vapori nitrosi, diluendo e lavando abbondantemente con H_2O la massa subito solidifica cristallizzando.

Come venne precedentemente detto il solfossido trattato con HBr o con HI non forma alogenuri. Esso infatti finemente macinato e sospeso in etere secco, o in cloroformio pure secco, venne trattato con HBr gassoso e secco sino a saturazione; la sostanza si scioglie a poco a poco ed il liquido ingiallisce fortemente. Quando la soluzione si dimostra satura di idracido si mette ad evaporare in essicatore su CaO; cristallizza così una sostanza bianca che non contiene alogeni e che fonde a 127°, punto di fusione eguale a quello del dibenziltioidrochinone.

Anche facendo agire HI gassoso e secco nell'etere o nel cloroformio, che tiene in sospensione del solfossido del tioidrochinone, si ha un forte imbrunimento del solvente, mentre la sostanza passa in soluzione: da questa per evaporazione del solvente si ottiene cristallizzato il dibenziltioidrochinone, p. f. 127°.

Nelle soluzioni ottenute con questi trattamenti, si può dimostrare con le comuni reazioni la presenza di alogeno libero.

Solfone del dibenziltioidrochinone: $C_6H_4\begin{matrix}SO_2CH_2C_6H_5\\SO_2CH_2C_6H_5\end{matrix}$. — Questo composto si ottiene facendo bollire a ricadere una soluzione di dibenziltioidrochinone in acido acetico concentrato addizionato di un lieve eccesso di H_2O_2 al 30 %; durante l'ebollizione si vede dopo

breve tempo separarsi il solfone come sostanza bianca ben cristallizzata. Esso è insolubile nei solventi ordinari; scaldato al di sopra di 280° imbrunisce fortemente e a 310° circa fonde.

Portato all'analisi si ottenne:

Gr. 0,1810 di sostanza diedero gr. 0,4115 di CO_2 e gr. 0,0788 di H_2O.

Calcolato per $C_{20}H_{18}S_2O_4$: C 62,17; H 4,66

Trovato: C 62,03; H 4,83.

Perbromuro del dibenziltioidrochinone: $C_5H_4 \begin{matrix} SBr_2CH_2C_6H_5 \\ SBr_2CH_2C_6H_5 \end{matrix}$. — Si ottiene molto facilmente aggiungendo ad una soluzione cloroformica del dibenziltioidrochinone una soluzione pure cloroformica di Br. Il perbromuro si separa quasi immediatamente come sostanza rossa cristallina che viene raccolta e lavata rapidamente con etere; essa può pure essere ottenuta ottimamente operando in soluzione eterea: fonde a 85°.

Il prodotto messo per breve tempo in essicatore fu portato all'analisi.

Gr. 0.1822 di sostanza diedero gr. 0,2129 di AgBr.

Calcolato per $C_{20}H_{18}S_2Br_4$: Br 49,84; trovato: Br 49,72.

Il perbromuro lasciato all'aria si dissocia; a poco a poco il color rosso cinabro scompare e nel periodo di circa due giorni tutta la sostanza si è trasformata in un prodotto gialliccio che fatto cristallizzare dall'acido acetico fonde a 127°; è quindi dibenziltioidrochinone.

Questa stessa decomposizione avviene se il perbromuro vien fatto bollire con alcool assoluto; si ottiene dapprima una soluzione rossobruna della sostanza, che per raffreddamento si separa bianca e cristallizzata; p. di fus. 127°.

Con acqua o con alcali la reazione è diversa, come già fu detto, si forma il solfossido: il perbromuro infatti bollito con acqua diventa a poco a poco gialliccio e l'acqua assume reazione fortemente acida; bollita con alcali questa decomposizione è quasi immediata. La sostanza gialliccia che si ottiene dai due trattamenti purificata per cristallizzazione dall'acido acetico bollente fonde a 241°, che è infatti il punto di fusione del solfossido del tioidrochinone.

Perioduro del dibenziltioidrochinone : $C_6H_4 \begin{matrix} SI_2CH_2C_6H_5 \\ SI_2CH_2C_6H_5 \end{matrix}$. — Si ottiene collo stesso procedimento che per il bromuro, avendo cura di adoperare un forte eccesso di iodio.

Il perioduro si separa sbattendo la soluzione cloroformica di iodio e dibenziltioidrochinone come cristalli bruni splendenti che fondono a 120°.

Il prodotto analizzato diede:

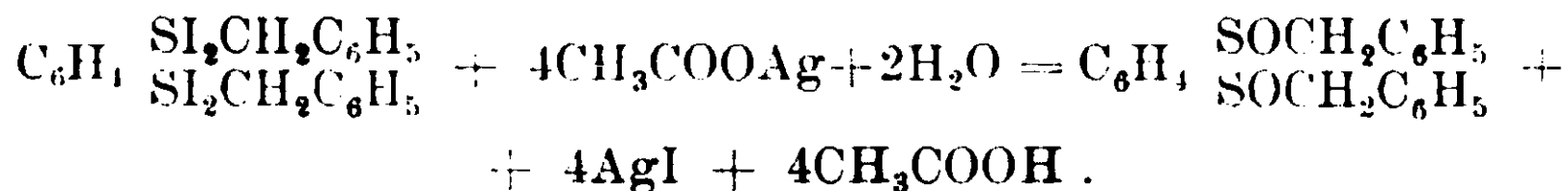
Gr. 0,2143 di sostanza diedero gr. 0,2418 di AgI.

Calcolato per $C_{20}H_{18}S_2I_4$: 1 61,20; trovato: I 60,97.

Il perioduro all'aria è assai più stabile del perbromuro e anche bollito con H_2O si decompone assai lentamente; bollito con alcali la decomposizione è pronta e la sostanza che si ottiene nei due trattamenti è dibenziltioidrochinone e non già il solfossido.

La trasformazione del tetraioduro in solfossido si ottiene, come fu detto, sbattendo il perioduro sospeso in acido acetico con una soluzione di acetato di argento; il composto si decolora immediatamente, precipita ioduro d'argento e facendo bollire la massa e filtrando si separa per raffreddamendo una sostanza bianca che fondendo a 241° fu riconosciuta essere il solfossido del dibenziltioidrochinone.

La reazione che avviene è la seguente:

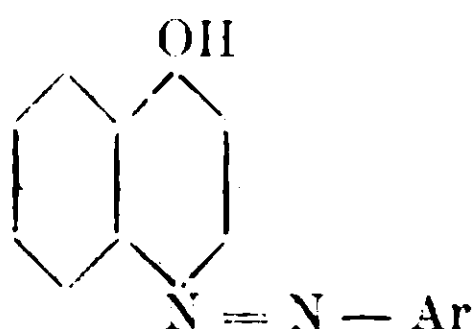
$$C_6H_4 \begin{matrix} SI_2CH_2C_6H_5 \\ SI_2CH_2C_6H_5 \end{matrix} + 4CH_3COOAg + 2H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} SOCH_2C_6H_5 \\ SOCH_2C_6H_5 \end{matrix} + $$
$$+ 4AgI + 4CH_3COOH .$$

Parma — Istituto di Chim. farm. della R. Università.

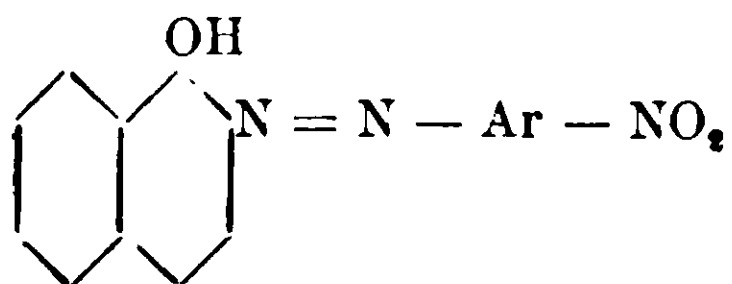
Sugli ortoossiazocomposti derivanti dall'α-naftol.

Nota di G. CHARRIER e L. CASALE.

È noto che per azione dei sali di diazonio sul fenol e omologhi si formano orto- e para-ossiazocomposti, e che dal β-naftol si ottengono invece soltanto orto-ossiazocomposti; si ammette pure che dall'α-naftol si abbiano soltanto paraderivati

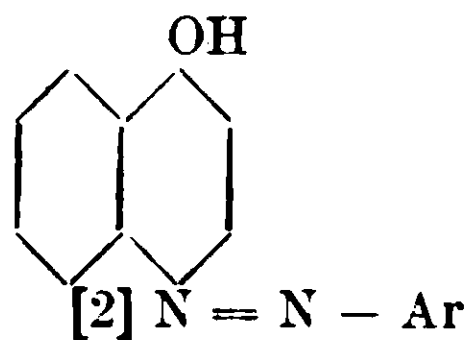
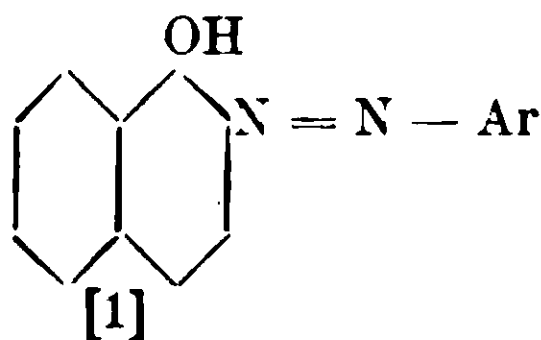
OH

N = N — Ar

salvo nel caso in cui su di esso si faccia agire un sale di nitro-arildiazonio ([1]), perchè allora si formano anche orto-derivati

OH
N = N — Ar — NO_2

che sono identici, come ha dimostrato Bamberger ([2]), coi prodotti ottenuti per azione delle nitro-arilidrazine sul β-naftochinone, cioè coi nafto-o chinon-nitroarilidrazoni.

Ora noi abbiamo trovato, che gli ortoderivati [1] si formano sempre, assieme ai para [2], ma in molto minor quantità, nell'azione dei sali di diazonio sull'α-naftol, qualunque sia il diazonio che si faccia agire

OH
N = N — Ar
[1]

OH
[2] N = N — Ar

e che essi si dimostrano identici colle sostanze state ottenute per azione delle idrazine corrispondenti sul β-naftochinone, cioè coi β-naftochinonarilidrazoni.

Gli o-ossiazocomposti, che descriviamo in questa nota, sono sostanze ben cristallizzate, di color rosso vivo a rosso cupo, alcune dotate di riflesso metallico, generalmente poco solubili nei solventi organici, insolubili a freddo, pochissimo solubili a caldo nelle soluzioni degli idrati alcalini.

Soltanto per il 2-p-anisilazo-1-naftol venne notata la solubilità nelle soluzioni alcaline diluite bollenti e anzi la formazione di un sale di sodio cristallizzato; ma ciò si conosce già anche per gli altri o-ossiazocomposti, per esempio, per il fenilazo-p-cresol e per gli ortonitro-arilazo-αnaftoli di Bamberger.

Abbiamo notato che gli orto-arilazo-αnaftoli, analogamente agli o-ossiazocomposti derivanti dal β-naftol, si sciolgono generalmente nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa, che va in al-

([1]) Bamberger, B, *28*, 848 (1895); Hantzsch, B. *28*, 1124 (1895); Bamberger e Meimberg, B., *28*, 1887 (1895).
([2]) B., *30*, 513 (1897).

cuni pochi casi sino al rosso violetto, mentre che i paraarilazo-α-naftoli impartiscono generalmente all'acido solforico concentrato una colorazione azzurra ben netta che va dal bleu violetto all'indaco.

Questa caratteristica colorazione delle soluzioni in acido solforico concentrato degli ortoossiazocomposti della serie naftalinica, che li distingue nettamente dai paraderivati, può servire molto bene come mezzo analitico per decidere immediatamente se si ha fra mano un orto- o un para-composto.

Col solfato di metile gli o-arilazo-α-naftoli in presenza di soluzioni alcaline concentrate reagiscono facilmente dando gli eteri metilici corrispondenti, che sono O-eteri, perchè coi riducenti si scindono in etere metilico del 2-amino-1naftol e nell'amina aromatica corrispondente.

Azione del cloruro di fenildiazonio sull'α-naftol sciolto in alcool.

Abbiamo operato esattamente come viene generalmente indicato a proposito della preparazione del 4-fenilazo-1naftol [1]. Una soluzione di gr. 93 di anilina in una miscela di 250 cc. di acqua e 200 cc. di acido cloridrico fumante si diazota a 0° con una soluzione satura di una grammomolecola di nitrito sodico. e la soluzione del sale di diazonio, così ottenuta, si versa, mantenendo la temperatura a 0°, in una soluzione di gr. 155 di α-naftol in 2 litri di alcool. Il cloridrato del 4-fenilazo-α-naftol, contenente il 2-fenilazo-α-naftol, che si separa a poco a poco, viene raccolto, dopo circa 24 ore di riposo in luogo freddo, lavato bene con alcool diluito (circa al 40 %) e quindi ulteriormente trattato per la separazione dei due isomeri.

Isomeri orto- e para-fenilazo-α-naftoli.

Se si tratta il precipitato ottenuto nella preparazione precedentemente descritta, anzichè con idrato potassico concentrato come viene suggerito nella preparazione del 4-fenilazo-1naftol con circa due litri di soluzione di idrato sodico al 4 % agitando bene e si filtra, si riesce agevolmente a separare dalla soluzione intensamente colorata in rosso sangue del sale sodico del 4-fenilazo-1naftol, una sostanza

[1] Vedi, per esempio, Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, 2 vol., II parte, pag. 414 (1903), oppure Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, IV, 1427 (1899).

insolubile, che lavata ancora con idrato sodico al 4 % sino a che questo passa incoloro e cristallizzata ripetutamente dall'alcool, forma aghetti di color rosso-cupo, con riflesso metallico dorato, fondenti a 138° con leggera contrazione anteriore di qualche grado.

I. Gr. 0,3153 di sostanza fornirono gr. 0,8926 di anidride carbonica e gr. 0,1410 di acqua.

II. Gr. 0,1574 di sostanza diedero cc. 15,1 di azoto (H_0 = 737,164 t = 14°), ossia gr. 0,017315.

Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O$
Carbonio	77,20	—	77,41
Idrogeno	4,96	—	4,83
Azoto	—	11,00	11,29

La sostanza, il cui ricavo oscilla, secondo le operazioni, da 4 a 5 gr. per grammomolecola di anilina impiegata, è dunque costituita da 2-fenilazo-1naftol $C_{10}H_6\begin{cases}(1)OH \\ (2)N = N - C_6H_5\end{cases}$, poichè ne possiede le costanti fisiche e la composizione, e si dimostra inoltre identica col 2-fenilazo-1naftol, finora esclusivamente ottenuto per azione del cloridrato di fenilidrazina sul β-naftochinone sciolto in acido acetico, il cui punto di fusione è posto nelle letteratura appunto a 138° (¹).

Viene quindi così dimostrato, che agendo il cloridrato di fenildiazonio sull'α-naftol in soluzione alcoolica dà origine assieme al derivato para anche al derivato orto e inoltre viene direttamente stabilita l'identità tra il prodotto ottenuto per azione della fenilidrazina sul β-naftochinone e l'o-ossiazocomposto ottenuto dal sale di fenildiazonio e l'α-naftol.

Facciamo notare che le soluzioni del 2-fenilazo-1naftol, preparato sia per azione del cloruro di fenildiazonio sull'α-naftol, che per azione della fenilidrazina sul β-naftochinone, in acido solforico concentrato sono nettamente rosse, di un bel rosso rubino e non rosso-violette come viene affermato nella letteratura.

Per azione del solfato di metile in presenza di idrato sodico al 30 % si ottiene facilmente, col metodo generale di eterificazione degli o ossiazocomposti trovato da uno di noi (²), dal 2-fenilazo-1naftol,

(¹) Zincke, B., *16*, 1563 (1883); Zincke e Bindewald, B., *17*, 3030 (1884).
(²) G. Charrier e G. Ferreri, Eterificazione di o-ossiazocomposti. Nota I, II, III e IV: Gazz. chim. it., *42*, II, 117 (1912); *43*, I, 543, II. 211, 227 (1913).

l'etere metilico, che cristallizza dall'alcool in splendide lamelle lucenti, di color arancio fusibili a 102°, secondo i dati di Noelting, Grandmougin e Freimann [1].

Gr. 0,2052 di sostanza diedero cc. 18,5 di azoto (H_0 = 743,279 t = 13°), ossia gr. 0,021492.

Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{17}H_{14}N_2O$: Azoto 10,68; Trovato: Azoto 10,47.

L'etere metilico del 2-fenilazo-1-naftol è discretamente solubile a caldo, molto meno a freddo, nella maggior parte dei comuni solventi organici: cristallizza molto bene dall'alcool, nel qual solvente si scioglie molto a caldo, pochissimo a freddo. In acido solforico concentrato è solubile con magnifica colorazione rosso-rubino, è insolubile invece negli acidi diluiti anche bollenti,

Azione del cloruro di p-tolildiazonio sull'α-naftol sciolto in alcool.

2-p-tolilazo-1-naftol $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)OH\\(2)N = N(1)C_6H_4(4)CH_3\end{matrix}\right.$. — Se, osservando precisamente le condizioni esposte a proposito della preparazione del 2-fenilazo-1-naftol dal cloruro di fenilazonio e α-naftol, si sostituisce ad una grammomolecola di anilina una di p-toluidina si ottengono circa gr. 4 di prodotto insolubile negli alcali; questa sostanza, che cristallizza dall'alcool in aghi lucenti di color rosso che fondono esattamente a 145°, costituisce il 2-p-tolilazo-1-naftol, già ottenuto per azione del cloridrato di p-tolilidrazina sul β-naftochinone e il cui punto di fusione giace appunto a tale temperatura [2].

Gr. 0,1360 di sostanza diedero cc. 12,5 di azoto (H_0 = 740,045 t = 15°), ossia gr. 0,014333.

Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{17}H_{14}N_2O$: Azoto 10,68; trovato: Azoto 10,53.

Il 2-p-tolilazo-1-naftol è discretamente solubile a caldo, poco a freddo, nell'alcool, mentre si scioglie più abbondantemente negli altri solventi.

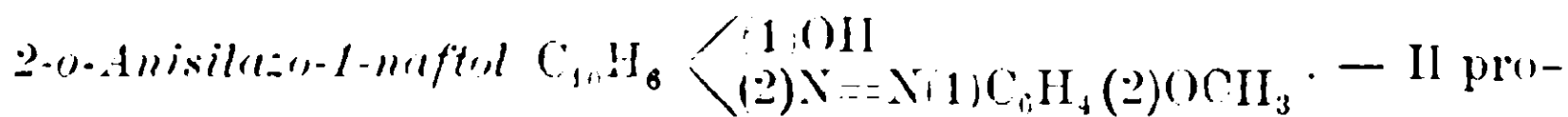
Nell'acido solforico concentrato è solubile con colorazione rossa.

(1) B. *42*, 1383 (1909).

(2) Zincke, Rathgen, B. *19*, 2491 (1886); Noelting, Grandmougin, Freimann B., *42*, 1385 (1909).

Azione del cloruro di o-anisildiazonio sull'α-naftol in soluzione alcoolica.

La soluzione del cloruro di o-anisildiazonio, ottenuta da gr. 30 di o-anisidina, sciolta in 65 cc. di acqua coll'aggiunta di 50 cc. di acido cloridrico fumante, colla quantità teorica di nitrito sodico, si versò in una soluzione fredda di 39 gr. di α-naftol in 500 cc. di alcool. Il liquido, colorato intensamente in rosso-sangue, diede a poco a poco un precipitato cristallino rosso con riflessi verde cantaride, che non aumentò dopo circa trenta ore. Raccolto e lavato con alcool molto diluito e quindi con acqua sino a che questa passò incolora, venne riscaldato a bagnomaria con circa un litro di soluzione di idrato sodico al 4 %: in questa soluzione si sciolse buona parte della sostanza, e precisamente il p-ossiazocomposto, che nel prodotto della reazione si trovava in gran parte sotto forma di cloridrato, mentre rimase insolubile l'o-ossiazocomposto, il quale pesò allo stato greggio circa 5 grammi. Possiamo conchiudere, considerando parecchie preparazioni, che il ricavo in questo composto oscilla da 4 a 5 gr. per gr. 30 di o-anisidina impiegata.

Isomeri orto- e para- o-anisilazo-α-naftoli.

2-o-Anisilazo-1-naftol $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OH \\ (2)N{=}N(1)C_6H_4(2)OCH_3 \end{cases}$. — Il prodotto ottenuto nella preparazione precedente insolubile nelle soluzioni alcaline diluite e che costituisce il 2-o-anisilazo-1-naftol allo stato greggio, venne purificato cristallizzandolo dall'acido acetico, dal cloroformio e infine dall'alcool, e si ottenne da questo solvente in fogliette rosse a riflesso dorato, fusibili con decomposizione a 180°-181°, con leggero rammollimento a cominciare da 178°.

I. Gr. 0,4804 di sostanza fornirono gr. 1,2870 di anidride carbonica e gr. 0,2192 di acqua.

II. Gr. 0,2917 di sostanza fornirono gr. 0,7908 di anidride carbonica e gr. 0,1348 di acqua.

III. Gr. 0,1809 di sostanza diedero cc. 15,4 di azoto (H_0=733,577 t = 17°), ossia gr. 0,017718.

IV. Gr. 0,1921 di sostanza diedero cc. 17,4 di azoto (H_0=731,984 t = 12°), ossia gr. 0,019574.

Cioè su cento parti:

	Trovato				Calc. per $C_{17}H_{14}N_2O_2$
	I	II	III	IV	
Carbonio	73,06	73,18	—	—	73,38
Idrogeno	5,06	5,08	—	—	5,03
Azoto	—	—	9,79	10,18	10,07

È discretamente solubile a caldo, poco a freddo nell'acido acetico glaciale, e lo si ha da questo solvente in splendide lamelle rossè dotate di lucentezza verde-cantaride. Dall'alcool o da una miscela di alcool e di etere acetico si separa anche in forma di lunghi aghi piatti di color rosso a riflesso dorato. Pochissimo solubile nell'alcool nell'etere e nella ligroina a caldo, quasi insolubile a freddo, si scioglie di più nel cloroformio, benzolo, solfuro di carbonio e etere acetico. Colora appena a caldo le soluzioni acquose degli idrati alcalini, sia concentrate che diluite, cosicchè si può ritenere insolubile negli alcali.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-vio'etta: è insolubile negli acidi diluiti.

Etere metilico $C_{10}H_6\begin{cases}(1)OCH_3\\(2)N{=}N{-}(1)C_6H_4(2)OCH_3\end{cases}$. — Ottenuto per azione del solfato di metile sull'o-ossiazocomposto collo stesso metodo di eterificazione descritto da uno di noi per la preparazione degli eteri metilici degli arilazo-β-naftoli ([1]), cioè in presenza di un eccesso di soluzione di idrato sodico al 30 %, si presenta cristallizzato dall'alcool in forma di prismetti di color rosso-vivo, fusibili a 90-91°.

I. Gr. 0,1281 di sostanza diedero gr. 0,3466 di anidride carbonica e gr. 0,0663 di acqua.

II. Gr. 0,1396 di sostanza diedero cc. 12 di azoto (H_0 = 728,823 t = 16°), ossia gr. 0,013498.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calc. per $C_{18}H_{16}N_2O_2$
	I	II	
Carbonio	73,79	—	73,97
Idrogeno	5,75	—	5,47
Azoto	—	9,66	9,58

Piuttosto solubile a caldo nell'alcool e negli altri solventi organici, meno a freddo, si scioglie leggermente negli acidi diluiti a

([1]) Vedi loco citato.

caldo con colorazione rossa. Nell'acido solforico concentrato è solubile con colorazione rossa.

L'etere metilico bollito con acido cloridrico e alcool si saponifica facilmente dando alcool metilico e 2-o-anisilazo-1-naftol, che cristallizzato dall'alcool fuse a 180-181°. Ridotto con polvere di zinco in soluzione acetica, si scinde in o-anisidina e in etere metilico del 2-amino-1-naftol $C_{10}H_6\langle{(1)OCH_3 \atop (2)NH_2}$, che è costituito conformemente ai dati di Noelting, Grandmougin e Freimann [1] da fogliette bianche lucenti, facilmente volatili col vapor d'acqua, fusibili tra 48° e 49°.

Acetilderivato $C_{10}H_6\langle{(1)OC_2H_3O \atop (2)N{=}N(1)C_6H_4(2)OCH_3}$. — Ottenuto per azione dell'anidride acetica sulla soluzione acetica dell'ossiazocomposto in presenza di acetato sodico e per ebollizione prolungata di circa 8 ore, forma cristallizzato dall'alcool aghetti prismatici rossi, fusisibili a 106°.

Gr. 0,1204 di sostanza diedero cc. 9 di azoto (H_0=722,051 t=15°), ossia gr. 0,010066.

Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{18}H_{16}N_2O_3$: azoto 8,75; trovato: azoto 8,36.

Molto solubile nell'alcool e negli altri solventi organici comunemente impiegati, si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione violetta.

4-o-anisilazo-1-naftol $C_{10}H_6\langle{(1)OH \atop (4)N{=}N(1)C_6H_4(2)OCH_3}$. — La soluzione del sale sodico del 4-o-anisilazo-1-naftol, venne trattata con acido acetico, e il composto separatosi venne purificato preparandone il sale di ammonio sciogliendo il prodotto in ammoniaca concentrata: il filtrato ammoniacale, che contiene il sale di ammonio, venne concentrato a bagnomaria e quindi saturato con anidride carbonica: si precipitò così il p-ossiazocomposto, che cristallizzato dall'alcool diluito si ottenne in fogliette di color rosso-granato, con riflesso dorato o verde cantaride, fusibili con decomposizione a 173°.

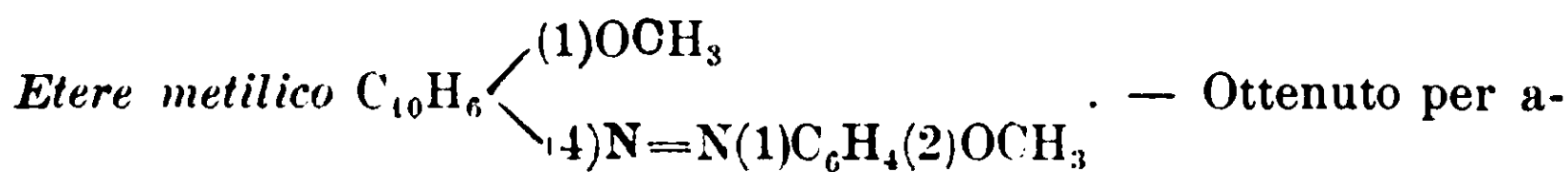
I. Gr. 0,3196 di sostanza fornirono gr. 0,8568 di anidride carbonica e gr. 0,1448 di acqua.

II. Gr. 0,1246 di sostanza diedero cc. 11 di azoto (H_0=725,900 t=17°), ossia gr. 0,012270.

[1] B., *42*, 1384 (1909)

Cioè su cento parti:

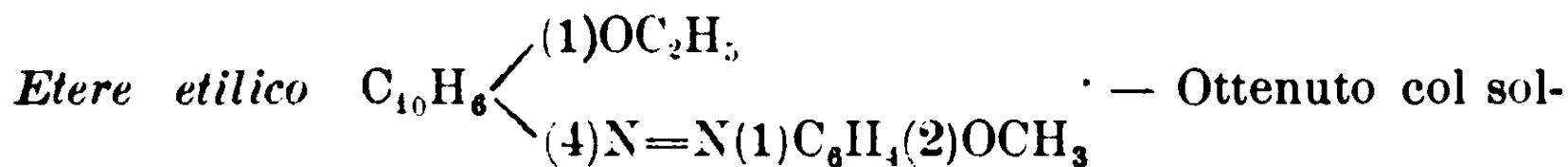
	Trovato		Calc. per $C_{17}H_{14}N_2O_2$
	I	II	
Carbonio	73,11	—	73,38
Idrogeno	5,03	—	5,03
Azoto	—	9,84	10,07

Solubilissimo in alcool e cloroformio, abbastanza solubile in benzolo e solfuro di carbonio, è poco solubile in etere, pressochè insolubile in etere di petrolio e ligroina. Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione bleu indaco, nell'acido cloridrico concentrato con colorazione bleu-violetta, ed è pure leggermente solubile negli acidi diluiti a caldo con colorazione rosso-violetta. Solubilissimo negl alcali caustici anche molto diluiti con magnifico color rosso, si scioglie poco invece nell'ammoniaca.

Etere metilico $C_{10}H_6\langle^{(1)OCH_3}_{(4)N=N(1)C_6H_4(2)OCH_3}$. — Ottenuto per azione del solfato di metile sulla soluzione dell' ossiazocomposto in idrato sodico al 10 %, cristallizza dall'alcool in fogliette di color giallo-ranciato, fusibile a 121-122°.

Gr. 0.1416 di sostanza diedero cc. 12 di azoto (H_0=742,300 t=16°), ossia gr. 0,013751.

Cioà su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2$: azoto 9,58; trovato: azoto 9,71.

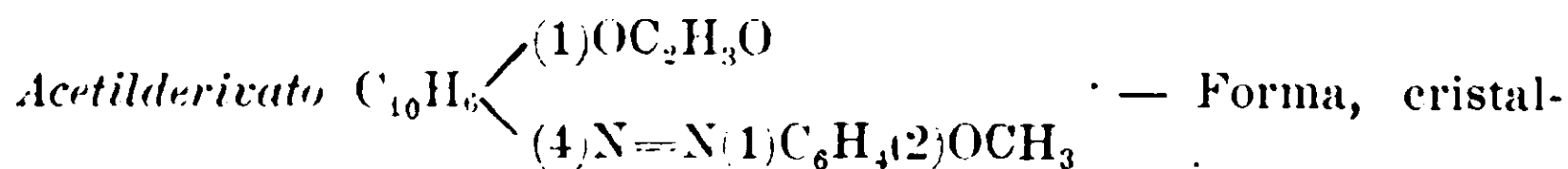
Molto solubile in alcool, etere, cloroformio e benzolo, si scioglie pure discretamente in ligroina: in acido solforico concentrato dà una soluzione bleu tendente al verde: è pure solubile a caldo negli acidi diluiti con colorazione bleu-violetta.

Etere etilico $C_{10}H_6\langle^{(1)OC_2H_5}_{(4)N=N(1)C_6H_4(2)OCH_3}$. — Ottenuto col solfato di etile operando nelle stesse condizioni della preparazione dell'etere metilico, forma, cristallizzato dall'alcool, aghetti di color ranciato, fusibili a 84°.

Gr. 0,1161 di sostanza diedero cc. 9,4 di azoto (H_0=744,500 t=15°) ossia gr. 0,010842.

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2$: Azoto 9.15; trovat: azoto 9,34.

Molto solubile nella maggior parte dei solventi organici, si scio-

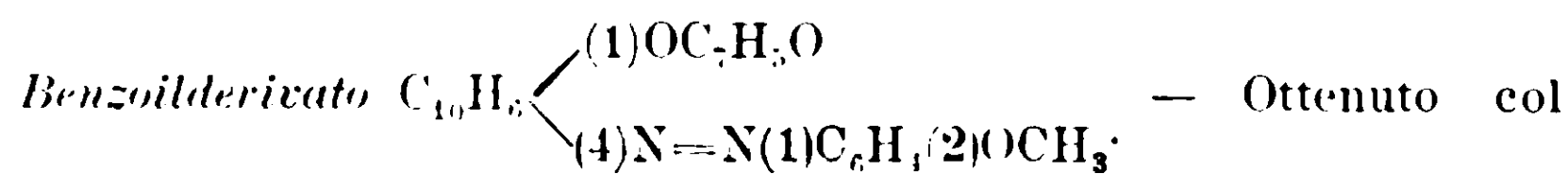
glie nell'acido solforico concentrato con colorazione bleu-verdastra e negli acidi minerali diluiti con colorazione rosso-violetta.

Acetilderivato $C_{10}H_6\begin{cases}(1)OC_2H_3O \\ (4)N=N(1)C_6H_4(2)OCH_3\end{cases}$. — Forma, cristallizzato dall'alcool, aghetti rossi, lucenti, fusibili a 92°.

Gr. 0,1225 di sostanza diedero cc. 9 di azoto (H_0=741.567 t=12°), ossia gr. 0,010468.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{16}N_2O_3$: Azoto 8,75; trovato: Azoto 8,54.

É solubile discretamente in tutti i comuni solventi organici: insolubile negli idrati alcalini, si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione bleu-indaco. Bollito con alcali acquosi, si saponifica facilmente.

Benzoilderivato $C_{10}H_6\begin{cases}(1)OC_7H_5O \\ (4)N=N(1)C_6H_4(2)OCH_3\end{cases}$. — Ottenuto col metodo Schotten-Baumann, cristallizza dall'acido acetico in fini aghi giallo bruni, fusibili a 140°.

Gr. 0,1478 di sostanza diedero cc. 10 di azoto (H_0=733,154 t=24°), ossia gr. 0,010928.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{24}H_{18}N_2O_3$: azoto 7,32; trovato: azoto 7,39.

É poco solubile nei comuni solventi organici, un po' di più nell'acido acetico.

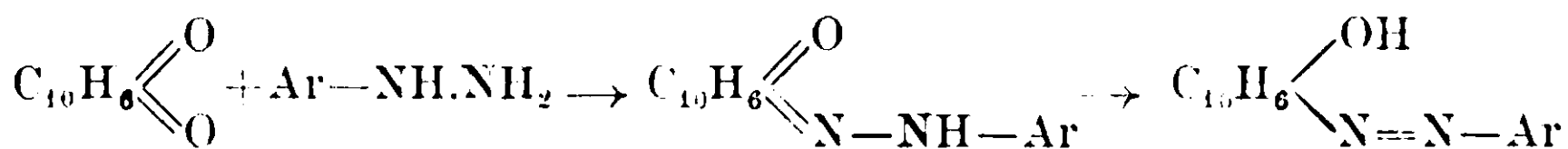
Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-violetta, che passa tosto al bleu-indaco, poichè avviene saponificazione (infatti il 4-o-anisilazo-1-naftol si scioglie nell'acido solforico concentrato con magnifica colorazione bleu-indaco) [1].

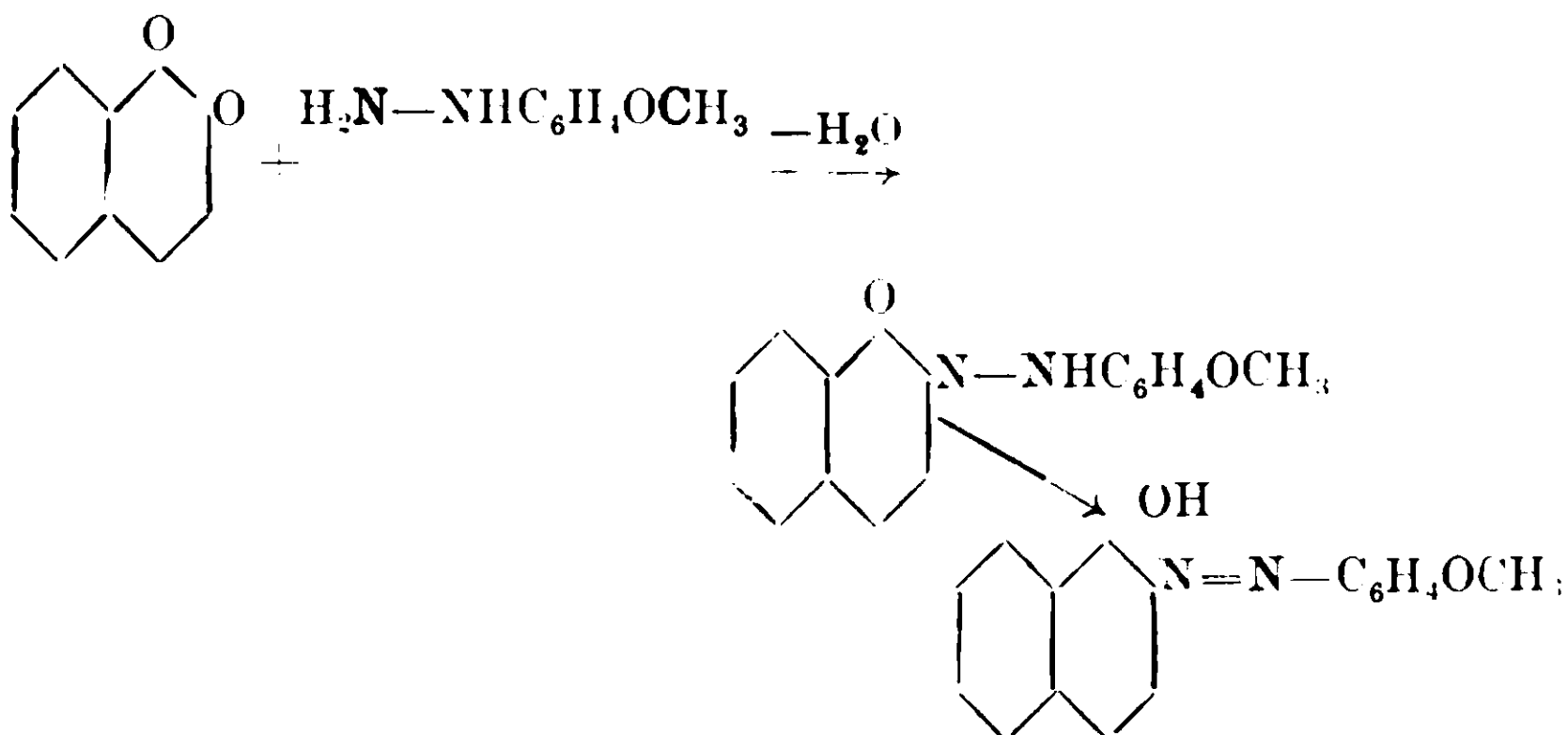
Viene saponificato facilmente anche dalle soluzioni bollenti diluite degli idrati alcalini.

[1] Infatti sciogliendo il benzoilderivato nell'acido solforico concentrato e dopo pochi minuti, cioè appena il colore dal rosso violaceo è passato al bleu indaco, versando la soluzione solforica sul ghiaccio pesto, si ottiene un precipitato cristallino di colore verde cantaride o violetto metallico costituito dal solfato del 4-o anisilazo-1naftol: diluendo fortemente con acqua o trattando con idrato sodico e acidificando quindi con acido cloridrico diluito si ha il 4-o-anisilazo-1naftol, che cristallizzato dall'alcool, fonde a 173°.

2-o-Anisilazo-1-naftol dal β-naftochinone e o-anisilidrazina.

È noto che agendo in quantità equimolecolari le arilidrazine sull'1-2-naftochinone donno luogo ai monoidrazoni, che istantaneamente si traspongono negli o-ossiazocomposti corrispondenti.

$$C_{10}H_6\langle^{O}_{O} + Ar-NH.NH_2 \longrightarrow C_{10}H_6\langle^{O}_{N-NH-Ar} \longrightarrow C_{10}H_6\langle^{OH}_{N=N-Ar}$$

Era quindi da prevedersi la formazione del 2-o-anisilazo-1naftol per azione della o-anisilidrazina sul β-naftochinone secondo lo schema:

$$C_{10}H_6O_2 + H_2N-NHC_6H_4OCH_3 \xrightarrow{-H_2O} C_{10}H_6(O)(N-NHC_6H_4OCH_3) \longrightarrow C_{10}H_6(OH)(N=N-C_6H_4OCH_3)$$

Infatti aggiungendo a una soluzione di β-naftochinone in acido acetico una soluzione equimolecolare di o-anisilidrazina [1] in acido acetico e raffreddando accuratamente con ghiaccio all'esterno si ha subito, accompagnata da un leggero sviluppo di gas, la formazione dell'o-ossiazocomposto, poichè la colorazione della soluzione istantaneamente dal giallo-bruno passa al rosso-vivo. Lasciando a sè si separano cristalli dell'ossiazocomposto, che può venir completamente separato dalla soluzione acetica per aggiunta di acqua. Cristallizzato

[1] L'o-anisilidrazina $C_6H_4\langle^{(1)NH-NH_2}_{(2)OCH_3}$ venne ottenuta con ottimo rendimento col metodo di V. Meyer al cloruro stannoso anzichè col metodo al solfito di Fischer, che secondo Reisenegger (A., *221*. 318 [1883]) dà risultato poco soddisfacente. Infatti da 25 gr. di o anisidina abbiamo potuto ottenere facilmente 22 gr. di o-anisilidrazina pura. Ecco come abbiamo operato: 25 gr. di o-anisidina, sciolti in 30 gr. di acido cloridrico concentrato e 250 gr. di acqua, e addizionati di gr. 300 di acido cloridrico concentrato, vennero diazotati in miscuglio frigorifero con gr. 15 di nitrito sodico sciolti in 50 cc. di acqua: alla soluzione del cloruro di o-anisi diazonio così otte-

ripetutamente dall'alcool si ottiene in fogliette rosse a riflesso dorato fusibili a 180-181° e perfettamente identiche col 2-o-anisilazo-1naftol ottenuto per azione del cloruro di o-anisildiazonio sull'α-naftol.

Gr. 0,1004 di sostanza diedero cc. 8,8 di azoto (H_0=742,918 t=15°) ossia gr. 0.010130.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O_2$: azoto 10,07 ; trovato : azoto 10,09.

Per maggior conferma venne con solfato di metile trasformato nell'etere metilico, che fuse a 90-91°, precisamente come quello che si ottiene dal 2-o-anisilazo-1naftol, preparato dall'α-naftol per azione del cloruro di o-anisildiazonio.

Azione del cloruro di p-anisildiazonio sull'α-naftol sciolto in alcool.

La diazotazione della p-anisidina e la copulazione del cloruro di p-anisildiazonio ottenuto coll'α-naftol, furono eseguite esattamente come venne descritto per l'o-anisidina. Si riscontrarono i due isomeri, di cui l'orto in quantità di circa il 10 % di p-anisidina impiegata. La separazione venne qui pure eseguita colla soluzione di idrato sodico al 4 %. La parte insolubile è costituita da 2-p-anisilazo-1naftol, la parte solubile da 4-p-anisilazo-1naftol.

nuta si aggiunsero a poco a poco e con buon raffreddamento gr. 125 di cloruro stannoso in 250 gr. di acido cloridrico concentrato. Lasciando a sè per qualche tempo si separa il cloridrato dell'idrazina, che viene raccolto, lavato e quindi decomposto con eccesso di idrato sodico; la base, messa così in libertà, viene estratta con etere, e si ha facilmente solida e quasi bianca per distillazione dell'etere. Cristallizzata dall'etere di petrolio, si ha in lunghi aghi bianchi, che fondono, secondo i dati di Reisenegger (vedi loco citato) a 43-44°.

Concentrando a bagno maria le acque madri, da cui si è separato il cloridrato della base, esse per raffreddamento lasciano cristallizzare una sostanza in grandi aghi prismatici incolori o lievemente giallognoli, fusibili a 113° con decomposizione, sostanza che è costituita da clorostannato di o-anisil-idrazina

Gr. 1,0996 di sostanza diedero gr. 0,2646 di anidride stannica, contenenenti gr. 0,208525 di stagno.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $(C_7H_{10}N_2O.HCl)_2.SnCl_4$: Stagno 19.50 : trovato: Stagno 18.96.

Il clorostannato decomposto con alcali fornisce ancora una parte di o-anisilidrazina.

Isomeri orto- e para-p-anisilazo-α-naftoli.

2-p-*Anisilazo*-1-*naftol* $C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ OH \\ (2)\ N=N\ (1)\ C_6H_4\ (4)\ OCH_3\end{cases}$. Si separa dall'alcool in cristalli, costituiti da fogliette di color rosso-granato, che cominciano a rammollirsi verso 113° per fondere completamente soltanto a 127-128°.

I. Gr. 0,2374 di sostanza fornirono gr. 0,6364 di anidride carbonica e gr. 0,1116 di acqua.

II. Gr. 0,1306 di sostanza diedero cc. 11,4 di azoto (H_0 = 740,925 t = 16°), ossia gr. 0,013038.

Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O_2$
Carbonio	73,11	—	73,38
Idrogeno	5,17	—	5,03
Azoto	—	9,98	10,07

Nell'alcool è molto più solubile specialmente a caldo dell'isomero 2-o-anisilazo-1-naftol: anche negli altri solventi dimostra una solubilità maggiore. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa. Poco solubile negli alcali acquosi a freddo, si scioglie discretamente a caldo. Per raffreddamento cristallizza il sale dell'o-ossiazocomposto. È pochissimo solubile in ammoniaca. Il 2-p-anisilazo-1-naftol ridotto diede origine a p-anisidina e a 2-amido-1-naftol, che, posto iu libertà dal cloridrato con ammoniaca formò le caratteristiche pellicole violette di imido-β-naftochinone $C_{10}H_6\begin{cases}NH \\ O\end{cases}$.

Sale di sodio $C_{17}H_{13}N_2O_2Na$. — Cristallizza dalle soluzioni bollenti dell'ossiazocomposto in idrato sodico al 10 °/₀ in fini fogliette rosse con riflesso dorato, ed è facilmente decomposto dall'acqua. L'ossiazocomposto, ottenuto per decomposizione del sale con acido cloridrico diluito, cristallizzato dall'acido acetico, fuse completamente a 127-128°.

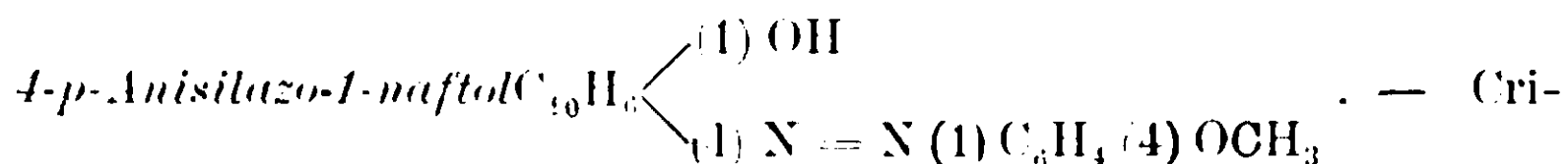
Acetilderivato $C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ OC_2H_3O \\ (2)\ N=N\ (1)\ C_6H_4\ (4)\ OCH_3\end{cases}$. Ottenuto per ebollizione prolungata della soluzione acetica dell'o-ossiazocomposto

con eccesso di anidride acetica in presenza di acetato sodico, forma, cristallizzato dall'alcool, aghetti di color giallo-arancio, fusibili a 178.

Gr. 0,1537 di sostanza diedero cc. 11,4 di azoto (H_0 = 727,175, t = 11°), ossia gr. 0,013062.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{16}N_2O_3$: Azoto 8.75; trovato: Azoto 8.49.

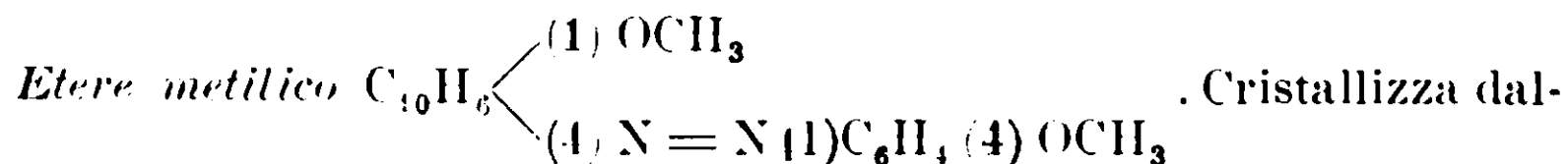
Solubile discretamente a caldo, molto meno a freddo in alcool, cloroformio, benzolo ed etere, è molto solubile in acido acetico, quasi insolubile in ligroina. Si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione rossa. Scaldato all'ebollizione con soluzioni alcaline, viene facilmente saponificato.

4-p-Anisilazo-1-naftol $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)\ OH \\ (4)\ N = N\ (1)\ C_6H_4\ (4)\ OCH_3 \end{cases}$. — Cristallizza dall'alcool in fini aghetti di color verde cantaride o in foglietti di color giallo-oro, che si decompongono fondendosi a 168°, con anteriore contrazione di volume verso 165°.

Gr. 0,0982 di sostanza diedero cc. 8,6 di azoto (H_0 = 736,925 t = 16°), ossia gr. 0,009782.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O_2$: Azoto 10,07; trovato: Azoto 9,96.

Discretamente solubile a caldo, poco a freddo nell'alcool e nella maggior parte dei solventi organici, che comunemente si impiegano. L'acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione bleu. Negli alcali diluiti a freddo è poco solubile, poichè si copre di uno strato di sale poco solubile in acqua, che lo protegge dall'ulteriore attacco della soluzione alcalina, a caldo invece si scioglie molto e per raffreddamento cristallizza il sale. È poco solubile in ammoniaca anche concentrata.

Sale di sodio $C_{17}H_{13}N_2O_2Na$. — Si separa in foglietti di color giallo oro dalle soluzioni concentrate dell'ossiazocomposto in idrato sodico al 10 % bollente. È solubile in acqua con colorazione rossa.

Etere metilico $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)\ OCH_3 \\ (4)\ N = N\ (1)C_6H_4\ (4)\ OCH_3 \end{cases}$. Cristallizza dall'alcool in finissimi aghetti di color giallo-rossastro, fusibili a 134°.

Gr. 0,1078 di sostanza diedero cc. 8,8 di azoto (H_0 = 741,447 t = 15°), ossia gr. 0,010110.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2$: Azoto 9,58; trovato: Azoto: 9,37.

Poco solubile a caldo, ancor meno a freddo nell'alcool, si scioglie di più nell'etere, cloroformio e benzolo ed è pressochè insolubile in ligroina.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione bleu, negli acidi diluiti è leggermente solubile soltanto all'ebollizione.

Etere etilico $C_{10}H_6\genfrac{<}{}{0pt}{}{(1)\ OC_2H_5}{(4)\ N=N-(1)\ C_6H_4\ (4)\ OCH_3}$. — Cristallizza dall'alcool in fini aghi di color giallo-ranciato, fusibili a 128°.

Gr. 0,1721 di sostanza diedero cc. 14 di azoto (H_0 = 722,051 t = 15°), ossia gr. 0,015659.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2$: Azoto 9,15; trovato: Azoto: 9,09.

Nell'alcool è molto solubile a caldo, poco a freddo: in acido solforico concentrato si scioglie con colorazione azzurra.

Acetilderivato $C_{10}H_6\genfrac{<}{}{0pt}{}{(1)\ OC_2H_3O}{(4)\ N=N\ (1)\ C_6H_4\ (4)\ OCH_3}$. — Cristallizza dall'alcool in aghetti gialli fusibili a 119°.

Gr. 0,1452 di sostanza diedero cc. 11 di azoto (H_0 = 722,051 t = 15°), ossia gr. 0,012303.

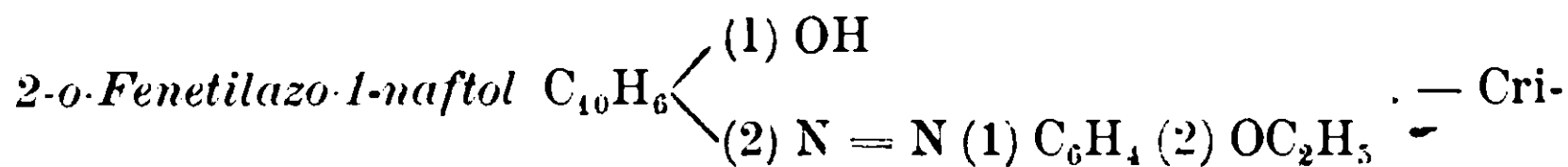
Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_3$: Azoto 8.75; trovato: Azoto 8,47.

E' molto solubile in alcool o negli altri ordinari solventi. L'acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione azzurra.

Azione dei cloruro di o-fenetildiazonio soll'α-naftol sciolto in alcool.

La copulazione eseguita nello stesso modo che col cloruro di o-anisildiazonio (quantità calcolate corrispondenti a quelle impiegate in questo caso) diede origine ai due isomeri, di cui l'orto in quantità di circa il 15 °/₀ di base impiegata. La separazione venne eseguita trattando il prodotto separatosi in soluzione acida con idrato sodico al 4 °/₀: la porzione insolubile è costituita da 2-o-fenetilazo-1-naftol, la porzione solubile da 4-o-fenetilazo-1-naftol.

Isomeri orto- e para-o-fenetilazo-α-naftoli.

2-o-Fenetilazo-1-naftol $C_{10}H_6\langle{}^{(1)\,OH}_{(2)\,N\,=\,N\,(1)\,C_6H_4\,(2)\,OC_2H_5}$. — Cristallizza dall'alcool in lunghi aghi di color rosso con riflesso verde cantaride, fusibili a 162° con leggero rammollimento verso 159°.

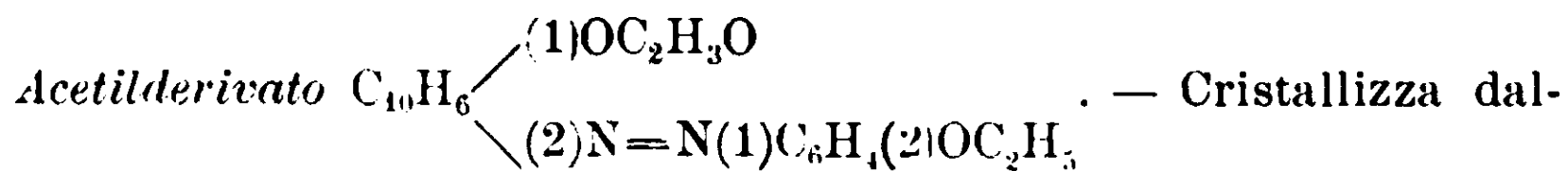
I. Gr. 0,3045 di sostanza fornirono gr. 0.8234 di anidride carbonica e gr. 0,1508 di acqua.

II. Gr. 0,1500 di sostanza diedero cc. 13 di azoto (H_0 = 730.940 t = 16°), ossia gr. 0,014665.

III. Gr. 0,1194 di sostanza diedero cc. 10 di azoto (H_0 = 730,940 t = 17°), ossia gr. 0,011242.

Cioè su cento parti :

	Trovato I	II	III	Calcolato per C
Carbonio	73,74	—	—	73,97
Idrogeno	5,50	—	—	5,47
Azoto	—	9,77	9,41	9,,58

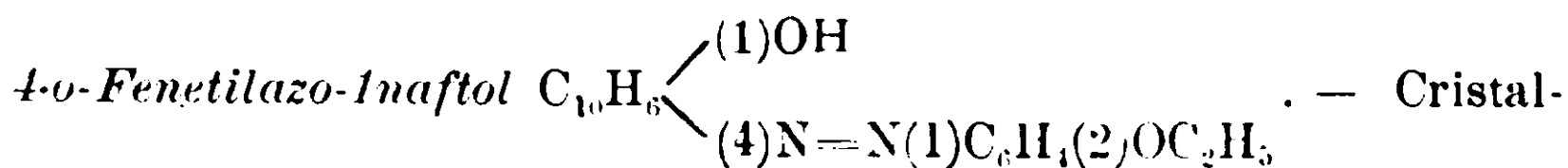
E' poco solubile a caldo, pochissimo a treddo nell'alcool e nella ligroina, più solubile nell'acido acetico, nel benzolo, nel cloroformio e nel solfuro di carbonio. L'acido solforico concentrato lo scioglie molfo con colorazione rossa tendente al violetto. Colle soluzioni degli idrati alcalini si comporta come il 2-o-anisilazo-1 naftol, cioè le colora appena all'ebollizione. Negli acidi diluiti è insolubile.

Acetilderivato $C_{10}H_6\langle{}^{(1)OC_2H_3O}_{(2)N=N(1)C_6H_4(2)OC_2H_5}$. — Cristallizza dall'alcool diluito in fini aghi rossi, lucenti, fusibili a 77-78°.

Gr. 0,1336 di sostanza diedero cc. 9,7 di azoto (H_0=722,051 t = 15°), ossia gr. 0,010849.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{18}N_2O_3$: Azoto 8,38; trovato: Azoto. 8,12.

È molto solubile nell'alcool e nei comuni solventi organici.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione violetta.

4-o-Fenetilazo-1naftol $C_{10}H_6\langle{}^{(1)OH}_{(4)N=N(1)C_6H_4(2)OC_2H_5}$. — Cristal-

lizza dall'alcool in aghi piatti. di color rosso-granato cupo. splendenti, fusibili a 160-161°.

Gr. 0,1672 di sostauza diedero cc. 14,2 di azoto (H_0=730,940 t=16°), ossia gr. 0,016019.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2$: azoto 9,58; Trovato, azoto 9.58

Molto solubile in alcool, cloroformio, acido acetico e altri solventi a caldo, lo è relativamente poco a freddo. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione bleu indaco. Si scioglie facilmente nelle soluzioni diluite degli idrati alcalini, poco invece nella ammoniaca anche concentrata.

Etere metilico $C_{10}H_6\langle^{(1)OCH_3}_{(4)N=N(1)C_6H_4(2)OC_2H_5}$. — Dall'alcool si ha in bei cristalli prismatici, di color rosso vivo, fusibili a 91°.

Gr. 0,1779 di sostanza diedero cc. 14 di azoto (H_0=734,933 t=16°), ossia gr. 0,015881.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2$: azoto, 9.15; Trovato, azoto 8,92.

Molto solubile a caldo, poco a freddo nell'alcool, si scioglie molto nell'etere, nel benzolo e nel cloroformio. In acido solforico concentrato si scioglie con colorazione bleu che tende al verde: è leggermente solubile a caldo negli acidi diluiti.

Etere etilico $C_{10}H_6\langle^{(1)OC_2H_5}_{(4)N=N(1)C_6H_4(2)OC_2H_5}$. — Si ha dall'alcool in aghi prismatici. rossi, fusibili a 98°.

Gr. 0,1341 di sostanza diedero cc. 10 di azoto (H_0=734,933 t=16°), ossia gr. 0,011343.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O_2$: azoto 8,75; Trovato: azoto 8,45.

Si scioglie poco a freddo, mentre è molto solubile a caldo nell'alcool e negli altri solventi. Nell'acido solforico si scioglie con colorazione bleu-verdastra.

Acetilderivato $C_{10}H_6\langle^{(1)OC_2H_3O}_{N(4)=N(1)C_6H_4(2)OC_2H_5}$. — Cristallizza dall'alcool in aghetti rossi, fusibili a 101°

Gr. 0,1995 di sostanza diedero cc. 14 di azoto (H_0=741,447 t = 15°), ossia gr. 0,016084.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{18}N_2O_2$: azoto 8,38; trovato: azoto 8,06.

Discretamente solubile nell'alcool e negli altri solventi organici, si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione bleu-indaco. Insolubile negli alcali acquosi, viene da questi saponificato facilmente all'ebollizione.

Benzoilderivato $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OC_7H_5O \\ (4)N{=}N(1)C_6H_4(2)OC_2H_5 \end{cases}$. — Ottenuto col metodo Schotten-Baumann, cristallizza dall'alcool in aghi di color rosso-mattone, che si fondono a 111°.

Gr. 0,1648 di sostanza diedero cc. 10.5 di azoto (H_0=736,925 t = 16°), ossia gr. 0,011943.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{25}H_{20}N_2O_3$: azoto 7,07; trovato: azoto 7,24.

Molto solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool, lo è discretamente nel benzolo, etere e cloroformio. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa, che passa dopo pochi istanti al bleu indaco, poichè avviene saponificazione con messa in libertà di 4-o-fenetilazo-1 naftol.

Torino — Istituto Chimico della R. Università.

Sull'esistenza dell'acido iposolforoso libero

Nota di C. BONGIOVANNI.

L'esistenza dell'acido ipolsoforoso allo stato libero è stata sin qui assai discussa. Si suppone dai più che l'acido iposolforoso appena formato si scomponga liberando lo zolfo che rimarrebbe sciolto alcun tempo, separandosi dipoi, cessato che sia lo stato di soprasaturazione o dopo che abbia subito un cambiamento di stato. A. Smith nel suo trattato di chimica inorganica. (Trad. Montemartini) pag. 324 riporta che: aggiungendo un acido alla soluzione di iposolfito, si mette in libertà l'acido tiosolforico che però si scompone immediatamente dando luogo alla reazione: $H_2S_2O_3 = H_2O + S + SO_2$.

E. Molinari nel trattato di chimica inorganica generale e applicata all industria (prima ediz. 1905, pag. 308), riporta che l'acido iposolforoso $H_2S_2O_3$ non è conosciuto libero e quando si vuol ottenerlo

libero dai suoi sali iposolfiti o tiosolfati mediante acidi energici si scompone subito.

P. Spica invece: (Chimica medica farmaceutica e tossicologica Vol. I°. (Chimica inorganica) pag. 231), ammette che l'acido libero si riscontri per brevi istanti nella soluzione che si ha aggiungendo un acido diluito ad un iposolfito.

F. P. Treadwell (Chimica analitica qualitativa trad. Miolati, pag. 209) dice che l'acido iposolforoso è assai instabile, e si decompone rapidamente.

Rickter (trad. Piccini pag. 188) ammette che l'acido iposolforoso si scinda appena è formato dando acido solfidrico, anidride solforosa ed ossigeno secondo la seguente reazione: $H_2S_2O_3 = H_2S + SO_2 + O$.

I corpi formatisi reagirebbero fra loro in diversi modi: $H_2S + O = H_2O + S$; $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$. Una parte dell'acido tiosolforico verrebbe trasformata in acido tetrationico: $2H_2S_2O_3 + O = H_2O + H_2S_4O_6$. — E' noto che aggiungendo ad una soluzione diluita di iposolfito una equivalente quantità di acido diluito, non si avverte subito intorbidamento dovuto allo zolfo. Se poi, prima che precipiti questo, si neutralizza il liquido, avviene dopo qualche tempo la precipitazione dello zolfo. Ciò proverebbe secondo certuni che la decomposizione dell'acido iposolforoso comincia appena formato.

Questo argomento portato dall'Hollemann [1] non è sufficiente, secondo il mio parere, per dimostrare che l'acido iposolforoso non esista allo stato libero. Non è affatto stabilito che la detta neutralizzazione debba ricondurre il sistema nelle condizioni primitive secondo l'equazione: $H_2S_2O_3 + 2NaOH = 2H_2O + Na_2S_2O_3$ dato il caso che le soluzioni acide di iposolfiti contengano realmente l'acido iposolforoso libero. Del resto l'acido iposolforoso non sarebbe il solo ad avere comportamento anomale alla neutralizzazione: fra i vari esempi cito il caso presentato dall'acido ipocloroso. Si può ammettere che in una soluzione acida di ipoclorito esista l'acido ipocloroso. Se la soluzione del detto acido viene di poi saturata, non sempre si ritorna alla formazione dell'ipoclorito primitivo secondo l'equazione:

$$HClO + NaOH = NaClO + H_2O$$

Perchè, se le soluzioni sono concentrate, si ottiene una mescolanza di clorato e cloruro in luogo dell'ipoclori[to] infatti è stato constatato

[1] Hollemann. Trattato di chim. inorg., ed. II, p. 116, trad. Bruni.

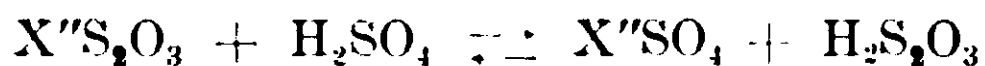
che sovente la reazione fra la soda e l'acido ipocloroso avviene in questi termini: $3NaOH + 3HClO = 2NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$.

Così stando le cose, non credo che si possa escludere l'esistenza dell'acido iposolforoso basandosi unicamente sull'argomento sopra riferito.

Casolari in una nota: Sul comportamento e sull'uso dell'acido tiosolforico nell'analisi volumetrica [1] esaminando la velocità con cui appare l'opalescenza nelle soluzioni acide di iposolfiti, ammette che la scomposizione dell'acido iposolforoso si inizi appena avvenuta la acidificazione, ma prosegua di poi con notevole lentezza. Noi vogliamo quì dimostrare che non si può stabilire la velocità di scomposizione dell'acido iposolforoso tenendo conto semplicemente del tempo che incercede fra la acidificazione e la comparsa dell'intorbidamento.

Pure essendo relativamente grande questo tempo, come Casolari ha riscontrato nelle soluzioni diluite, si potrebbe supporre tuttavia rapidissima la velocità di scomposizione dell'acido suddetto tanto da ammettere questo corpo praticamente non esistente.

Esaminiamo il sistema:

$$X''S_2O_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows X''SO_4 + H_2S_2O_3$$

In esso si avrà equilibrio quando verrà soddisfatta la seguente equazione: $a \,.\, b = k \,.\, c \,.\, d$

In cui a, b, c, d, sono le concentrazioni molecolari dei singoli componentì; k è la costante di equilibrio:

$$k = \frac{a \,.\, b}{c \,.\, d}$$

Da questa equazione risulta che togliendo al sistema dell'acido iposolforoso (d) altro se ne forma dalla reazione affinchè l'equilibrio sia di nuovo raggiunto. Si può quindi dire che l'intervallo necessario affinchè si produca l'intorbidamento di zolfo è in relazione non solo colla velocità di decomposizione dell'acido iposolforoso, ma anche con quella della sua formazione. la quale dipende non solo dalla concentrazione delle masse attive, ma anche dalla temperatura.

Perciò il sistema è assai più complesso di quello che sembra a prima vista dovendosi, come si disse, considerare la velocità non di una sola reazione, ma almeno di due. Dobbiamo perciò concludere che se le ricerche del Casolari sono covincienti per l' impiego degli

[1] Gazz. chim. ital. *37*., II, 601 (1907).

iposolfiti in mezzo debolmente acido nella volumetria, nulla aggiungerebbero invece per la dimostrazione della esistenza dell'acido iposolforoso libero.

Io per riuscire a svelare l'acido iposolforoso nelle sue soluzioni ho cercato una reazione differenziale fra acido solforoso ed iposolforoso la quale, se non esclusiva dall'acido suddetto, fosse almeno tale da rendere possibile la distinzione fra acido solforoso ed acido iposolforoso, questa reazione costituirebbe, secondo il mio parere, una prova della esistenza di quest'acido.

Il reattivo da me proposto è una soluzione idroalcoolica di bleu di metilene (Erba), se si desidera il reattivo sensibile assai, occorre fare una soluzione diluita, perciò non molto intensamente colorata. Si acidifica la soluzione di iposolfito con acido cloridrico o solforico e si aggiungono subito poche goccie del reattivo a freddo. Notasi dopo qualche tempo completa decolorazione; in caso di presenza di soli solfiti, la decolorazione non avviene. Fra i vari riducenti (sali ferrosi, stannosi, idrogeno nascente, acido solfidrico, acido ossalico) solo i sali stannosi e l'idrogeno nascente hanno la facoltà di decolorare il reattivo proposto sebbene in modo assai meno intenso. Con l'acido solfidrico la decolorazione non avviene che in piccola parte in soluzione neutra. La sensibilità del reattivo è assai grande specialmente se, come si disse, si ha l'avvertenza di adoperare il reattivo assai diluito. La decolorazione avviene in modo meno intenso quando si aggiunga alla soluzione acida dell'iposolfito il reattivo qualche tempo dopo l'acidificazione e specialmente quando è cominciata la precipitazione dello zolfo. Facendo agire l'iposolfito di soda in una soluzione acida di bleu di metilene la scolorazione avviene prontissimamente

Da quanto si è esposto mi sembra di poter concludere che effettivamente l'acido iposolforoso libero esiste per qualche tempo nelle soluzioni di iposolfiti acidificati e che queste contengono realmente l'acido suddetto fintantochè compare l'opalescenza dovuta allo zolfo il quale non sarebbe disciolto nel liquido limpido, ma combinato.

Rimini — Laboratorio di Chimica dell'Istituto Tecnico.

Sul processo fotosintetico delle piante verdi.
Nota di E. SERNAGIOTTO.

Il processo fotosintetico delle piante verdi comincia ad interessare i chimici fino dall'epoca della teoria del flogisto, e, dalle prime osservazioni del Priestley, Ingenhousz e Senebier ai giorni nostri moltissime furono le teorie emesse in proposito.

La più accreditata è indubbiamente quella del Baeyer [1] secondo la quale l'anidride carbonica, reagendo con l'acqua, si ridurrebbe ad aldeide formica che, per la sua grande tendenza a polimerizzarsi, si trasformerebbe gradatamente in glucosio, poi in amido.

Tale ipotesi ha grande importanza perchè condusse alle meravigliose sintesi del Boutlerow, Löw, Fischer, Tollens, ecc., i quali, partendo dall'aldeide formica ottennero dei veri zuccheri.

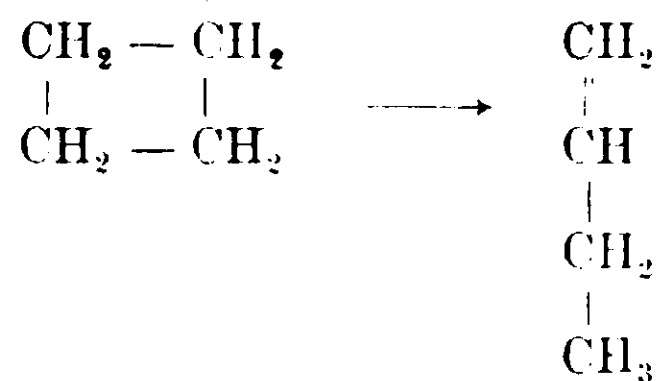
Altri sperimentatori (Pollacci, Bokorny) tentarono di far vivere alcune alghe in soluzioni di formaldeide o di ossimetilensolfonato sodico.

Furono anche ottenute le reazioni dell'aldeide formica nei distillati acquosi di organi verdi.

Quantunque anche certe sintesi di aldeide formica e di formiati possano essere di certo appoggio di questa ipotesi, credo tuttavia sia possibile ammettere un meccanismo di sintesi affatto diverso.

Sperimentando l'azione dell'anidride fosforica sull'alcool metilico, ottenni due serie isomere di composti: natteni ed oletine.

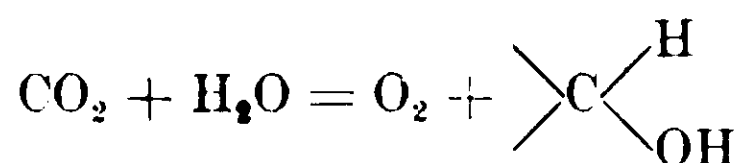
Ammisi in proposito che le seconde si originino dai primi, per spostamento di un atomo di idrogeno, per il fatto che la reazione dovrebbe produrre dei $>CH_2$ nascenti:

$$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Mi sembra che tale tipo di reazione si possa estendere ai casi analoghi, in cui cioè siano ammissibili, nella reazione dei gruppi incapaci di esistere allo stato libero.

[1] Ber., *3*, 66.

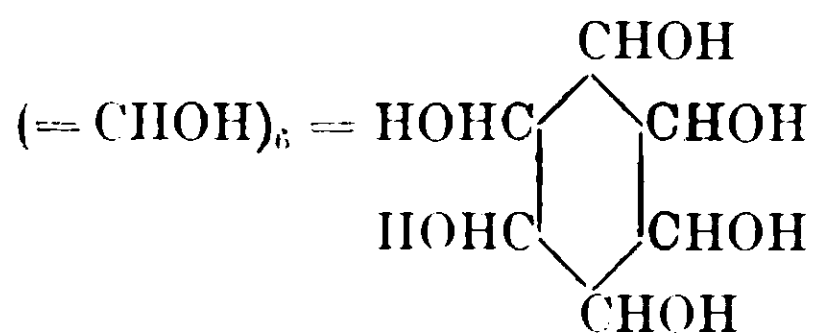
Ciò s'accorda con le note esperienze di Berthelot, che lo portarono a concludere che, nelle sue reazioni pirogenetiche [1], i composti di elevato peso molecolare e spesso di costituzione molecolare complessa, si dovevano formare per polimerizzazione di gruppi non saturi originantesi per azione del calore, od anche di agenti chimici come nel caso della sintesi del benzolo per azione del rame sul bromoformio [2].

Sono portato quindi ad ammettere che, nel processo fotosintetico dei vegetali, la reazione sia la seguente:

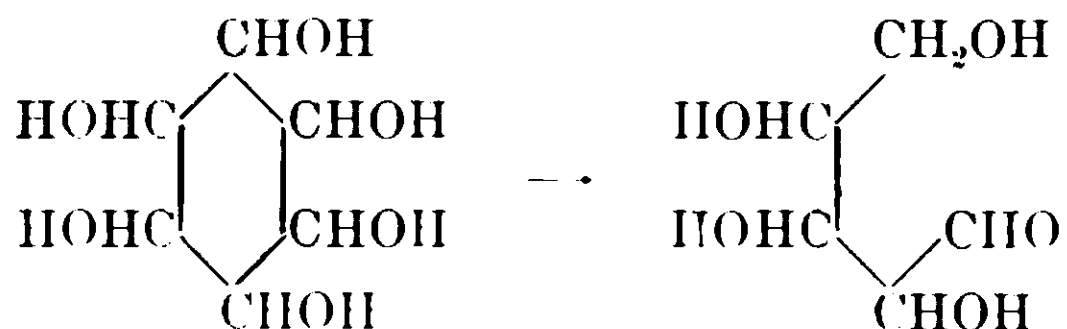
$$CO_2 + H_2O = O_2 + \rangle C \langle {}^{H}_{OH}$$

Si origina così un gruppo ossimetilenico, tautomero dell'aldeide formica, ma non saturo ed incapace quindi di esistere libero. Appena formato, esso si polimerizza, tendendo a formare nuclei a 5 e 6 atomi di carbonio, perchè più stabili fra gli altri. Non è però necessario che tali nuclei restino sempre come tali.

Nell'atto stesso della loro chiusura, lo spostamento di un atomo di idrogeno da un atomo di carbonio ad un altro, li può trasformare in composti a catena lineare, come nel caso delle olefine che si originano per isomerizzazione delle cicloparaffiue.

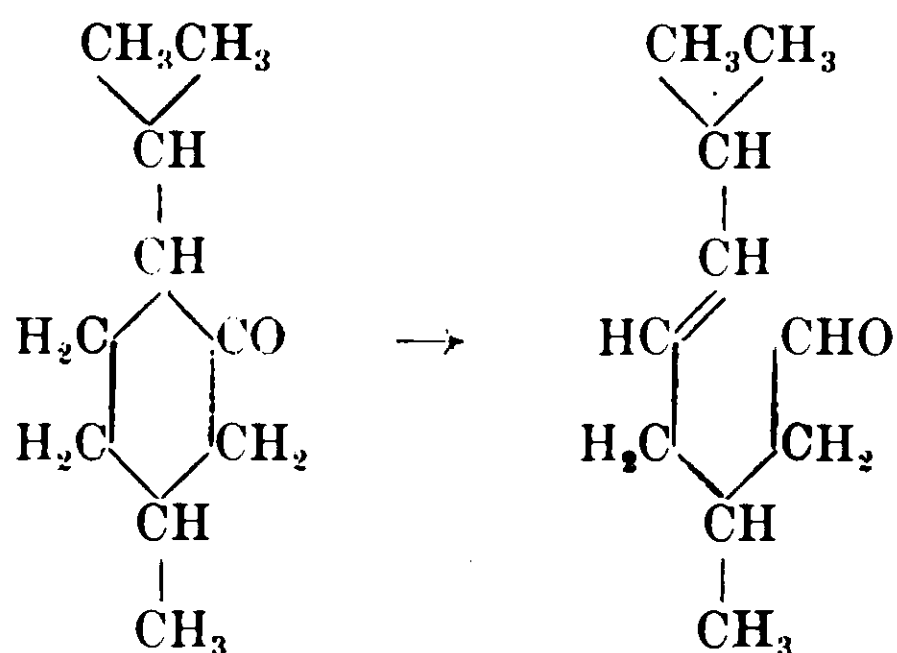
Il corpo « tipo » cui si giungerebbe in tale modo, sarebbe l'Inosite:

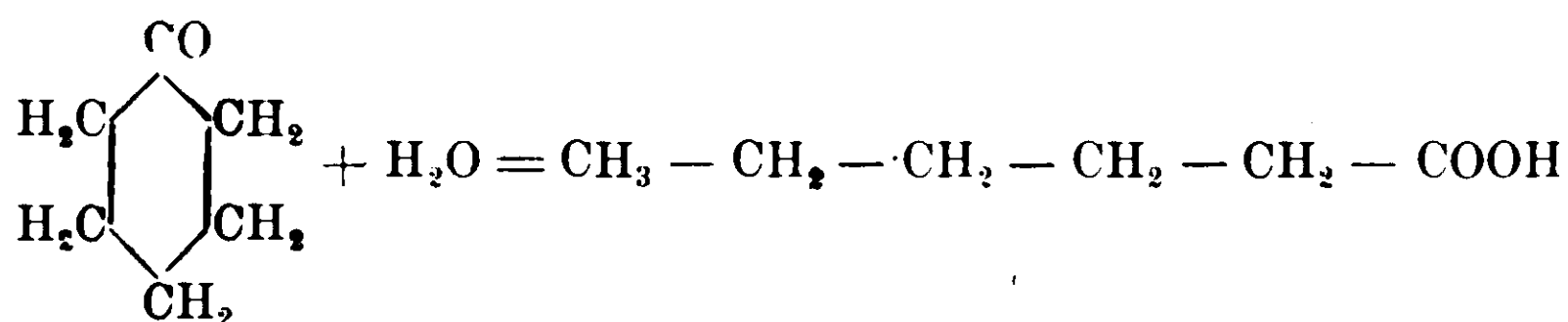
```
                       CHOH
                      /    \
(= CHOH)6 = HOHC           CHOH
                   |        |
             HOHC           CHOH
                      \    /
                       CHOH
```

che si trova assai diffusa in natura.

Se immaginiamo che in questa molecola un atomo di idrogeno si sposti da un carbonio al vicino, avremo la formazione di un gruppo carbonilico e di uno alcoolico:

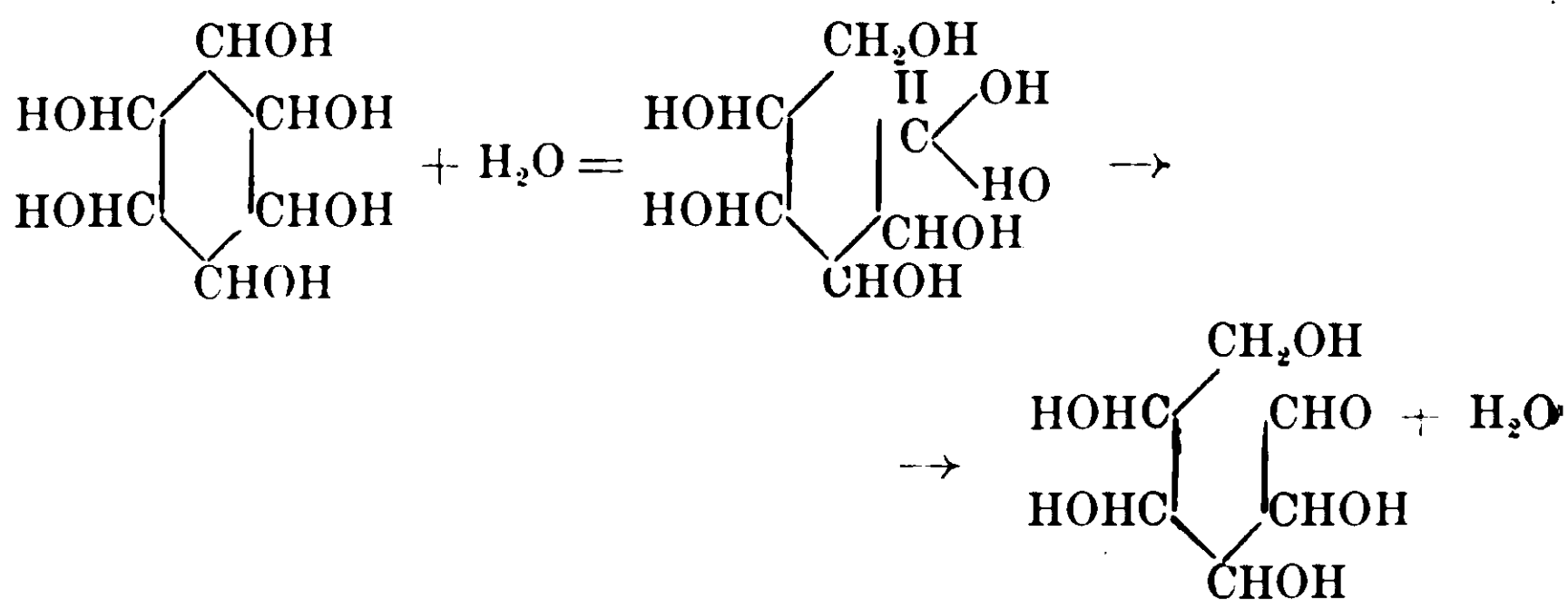
```
        CHOH                      CH2OH
       /    \                    /
HOHC         CHOH         HOHC
  |            |     -->    |
HOHC         CHOH         HOHC         CHO
       \    /                    \    /
        CHOH                      CHOH
```

[1] Ann. Chim. Phis., 4, XII, 65 (1867).
[2] Loc. cit., 52.

Nè mancano esempi di tali reazioni. Ciamician e Gilber ottennero ([1]) per azione della luce, l'apertura dell'anello del mentone, con formazione di un gruppo aldeidico:

```
   CH3CH3              CH3CH3
     \/                  \/
     CH                  CH
     |                   |
     CH                  CH
    /  \                //
H2C      CO    -->   HC      CHO
 |       |            |       |
H2C      CH2         H2C      CH2
    \  /                \  /
     CH                  CH
     |                   |
     CH3                 CH3
```

È pure da prendere in considerazione un'altra forma di apertura, quella mediante un processo idrolitico, come ottennero i citati autori anche per il cicloexanone, che si idrolizza ad acido capronico ([2]):

```
     CO
    /  \
H2C      CH2
 |       |     + H2O = CH3 — CH2 — CH2 — CH2 — CH2 — COOH
H2C      CH2
    \  /
     CH2
```

Analogamente si potrebbe avere:

```
       CHOH                      CH2OH
      /    \                    /   II  OH
HOHC        CHOH          HOHC       C<
 |          |     + H2O =   |        |  HO     -->
HOHC        CHOH          HOHC       CHOH
      \    /                   \   /
       CHOH                     CHOH

                                 CH2OH
                                /
                          HOHC       CHO  + H2O
                   -->     |         |
                          HOHC       CHOH
                                \   /
                                 CHOH
```

La formazione dei chetoni è spiegabile ammettendo che il nucleo iniziale transitorio si comporti analogamente al benzolo nella sua idrogenazione ad esaidrobenzolo ([3]):

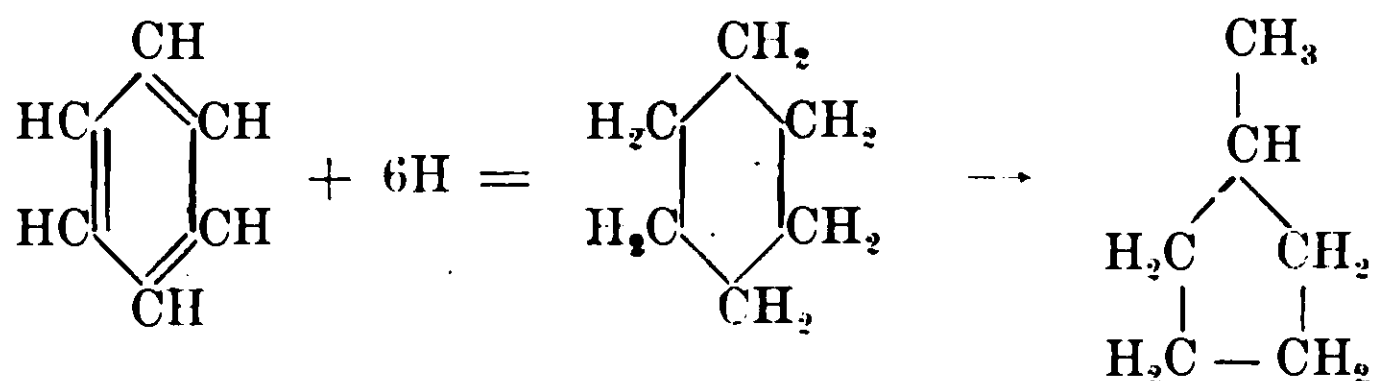
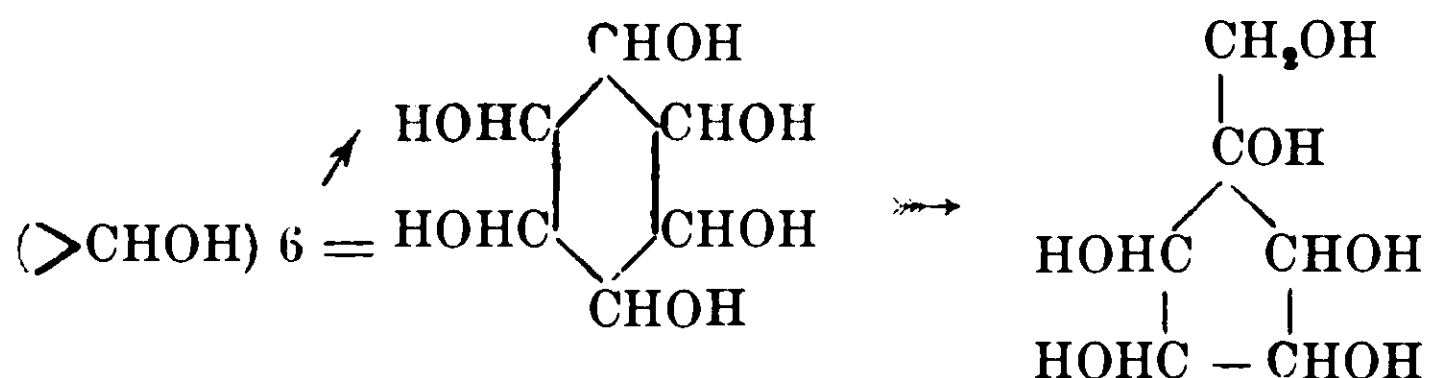
([1]) Centralbl.. 1907, II, 5

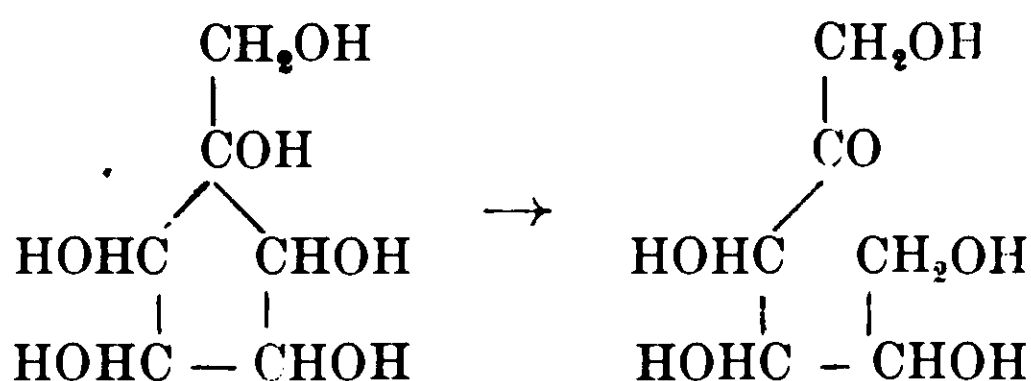
([2]) Loc. cit., 1908. I, 1460.

([3]) Kisner. Soc. Chim. Russ., 1891, XXIII, 20; 1892, t. XXIV, 450. Markownikow e Palgunow, ivi, 1896, XXVIII, 125.

```
      CH                   CH2                  CH3
  HC/  \CH            H2C/   \CH2                |
   ||    |   + 6H =    |      |       -->        CH
  HC\  //CH           H2C\   /CH2               /  \
      CH                   CH2               H2C    CH2
                                              |      |
                                             H2C  —  CH2
```

ed analogamente:

```
                        CHOH                     CH2OH
                 HOHC/      \CHOH                  |
              ↗     |        |                    COH
(>CHOH) 6 =     HOHC\      /CHOH      -->        /   \
                        CHOH                 HOHC     CHOH
                                               |        |
                                             HOHC  —  CHOH
```

Da quest'ultimo si potrebbe poi avere il chetoso:

```
          CH2OH                         CH2OH
            |                             |
           COH                            CO
          /   \             -->          /
      HOHC     CHOH                 HOHC     CH2OH
        |        |                    |        |
      HOHC  —  CHOH                 HOHC  -  CHOH
```

Naturalmente tali trasposizioni dovrebbero avvenire nel corso della sintesi stessa, non essendo necessaria in tutti i casi la preformazione dei composti ciclici, i quali possono pure formarsi in modo stabile, e di essi troviamo esempio nell'inosite stessa ed, a mio vedere, nei vari composti a nuclei aromatiei ed idroaromatici che difficilmente si potrebbero derivare dagli zuccheri a catena lineare.

Tale ipotesi mi pare spieghi anche la formazione di idrati di carbonio a minore o maggiore numero di atomi di carbonio, a catene ramificate, (come il ramnoso, il digitoso) che vanno attualmente crescendo di numero col progredire delle ricerche in questo campo.

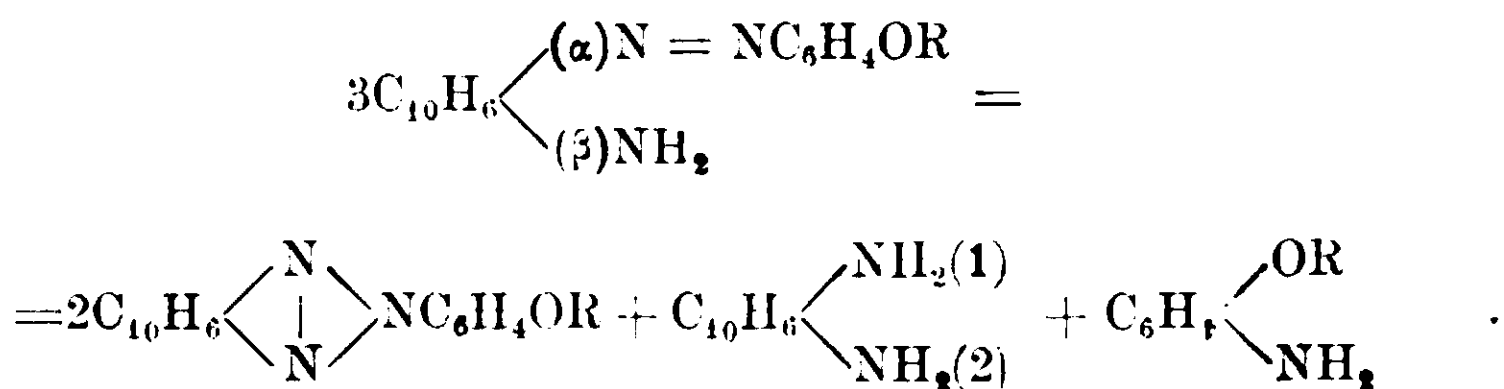
Cagliari. — Istituto di Chimica Generale.

Su alcuni eteri di naftilen-n-ossifeniltriazoli.

Nota di G. FERRERI.

E' noto [1] che gli o-amidoazocomposti si decompongono per azione del calore in amina primaria, o-diamina e triazoli della struttura $Ar\langle{}^{N}_{N}\rangle N - Ar$ o $Ar\langle\!\langle{}^{N}_{N}\rangle N - Ar$: mi sembrò interessante esaminare se si comportassero analogamente gli o-amidoazocomposti ottenuti per copulazione dei cloruri di o– e p–anisil e di o– e p-fenetildiazonio colla β-naftilamina [2], poichè in tal caso si sarebbe giunti facilmente agli eteri dei naftilen-n-ossifeniltriazoli stessi, ottenuti per la prima volta da Zincke [3] per azione dell'acido cromico e del biossido di piombo sugli o–amidoazocomposti, con una reazione che conduce a prodotti in generale di difficile purificazione. Trovai che effettivamente, scaldando quei composti verso 300°, avviene anche in questo caso la reazione seguente:

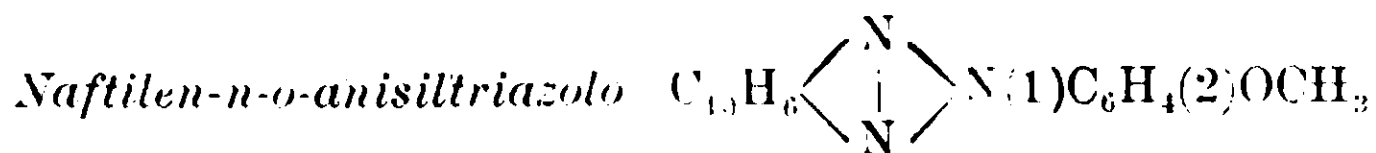
$$3C_{10}H_6\langle{}^{(\alpha)N = NC_6H_4OR}_{(\beta)NH_2} =$$

$$=2C_{10}H_6\langle{}^{N}_{N}\rangle NC_6H_4OR + C_{10}H_6\langle{}^{NH_2(1)}_{NH_2(2)} + C_6H_4\langle{}^{OR}_{NH_2} .$$

ed essa costituisce un ottimo metodo di preparazione degli eteri metilici ed etilici dell'o– e p–naftilen-n-ossifeniltriazolo. Si formano inoltre in piccola quantità, per saponificazione degli eteri, e specialmente nel caso degli o-composti, gli ossiderivati corrispondenti.

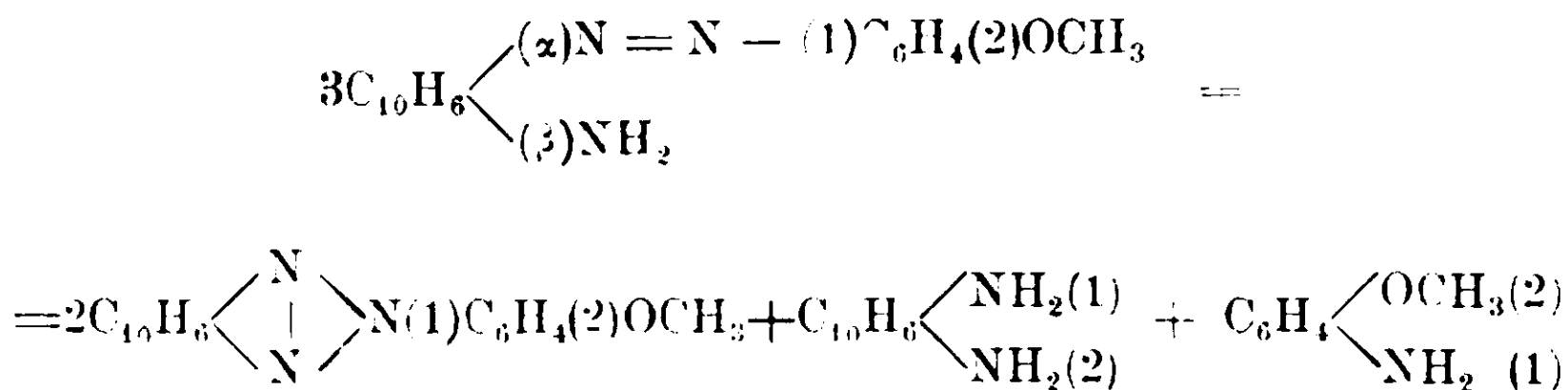
Gli eteri che descrivo in questa nota sono sostanze incolore, ben cristallizzate, assai solubili negli ordinari solventi, meno nell'alcool, specialmente a freddo. Sono solubili nell'acido solforico concentrato e riprecipitano inalterati per diluizione con acqua. Coi riducenti non si alterano; il cloruro di alluminio anidro li saponifica facilmente. Coll'acido nitrico, i paracomposti possono dare mononitroderivati nel nucleo benzenico, aventi il nitrogruppo in posizione orto coll'ossi-

[1] G. *40*, II, 132 (1910).
[2] G. *43*, II, 230 (1913).
[3] B. *18*, 3136 (1885).

dride etereficato, mentre gli ortocomposti, nelle medesime condizioni, non reagiscono.

Naftilen-n-o-anisiltriazolo $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}\right\rangle N(1)C_6H_4(2)OCH_3$

Si ottiene per azione del calore sulla o-anisilazoβnaftilamina, che scaldata verso 300° si decompone secondo la reazione principale seguente:

$$3C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} (\alpha)N = N - (1)C_6H_4(2)OCH_3 \\ (\beta)NH_2 \end{matrix}\right. =$$

$$=2C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}\right\rangle N(1)C_6H_4(2)OCH_3 + C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} NH_2(1) \\ NH_2(2) \end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OCH_3(2) \\ NH_2\ (1) \end{matrix}\right.$$

Distillando il prodotto della reazione si ha verso 220° una porzione costituita dall'o-anisidina, che ridistillata passa quasi completamente a 218° e che venne caratterizzata diazotandola e copulandola con β-naftilamina, riottenendosi così la o-anisilazoβnaftilamina, fusibile a 133-134°.

Versando il residuo della distillazione, ancora fuso, nell'alcool, si separa una massa cristallina bruna costituita da naftilen-n-o-anisiltriazolo e da piccole quantità di naftilenn o-ossifeniltriazolo, mentre la 1,2 naftilendiamina rimane in soluzione; essa venne isolata precipitandola sotto forma di solfato, che cristallizzato dall'acqua in presenza di carbone animale, si separò in fogliette leggermente giallognole.

Gr. 0,1498 di sostanza fornirono gr. 0,0841 di solfato di bario, corrispondenti a gr. 0,03533041 di acido solforico.

Cioè su cento parti:

Calc. per $(C_{10}H_6N_2H_4)_2H_2SO_4$: H_2SO_4 23,67; Trov.: H_2SO_4 23 61.

Per separare il naftilen-n-o-anisiltriazolo dall'ossiderivato, la massa cristallina rimasta indisciolta dall'alcool venne scaldata a b. m. con una soluzione di idrato sodico al 25 %: in tal modo tutto l'ossiderivato passa in soluzione, mentre l'etere può essere raccolto purificato cristallizzandolo una prima volta dall'acido acetico in presenza di carbone animale, ed infine due volte dall'alcool. Si ottiene

allora sotto forma di tavole prismatiche ben sviluppate, incolore e trasparenti, che fondono a 13°.

I. Gr. 0,1928 di sostanza fornirono cc. 25.8 di azoto (H_0=738,045 t = 14°) ossia gr. 0,0292163899.

II. Gr. 0,1168 di sostanza fornirono cc. 15,4 di azoto (H_0=743,279 t = 13° ossia gr. 0,0178913329.

Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{17}H_{13}N_3O$: azoto 15,27; Trov.: azoto I 15,15, II 15,31.

Molto solubile in benzolo e cloroformio, relativamente poco solubile a freddo in alcool ed acido acetico. Solubile in etere. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione verdognola e riprecipita inalterato per aggiunta di acqua.

Acidificando il liquido alcalino che servì alla purificazione si possono isolare piccole quantità di

naftilen-n-o-ossifeniltriazolo $C_{10}H_6\langle N{=}N \rangle N(1)C_6H_4(2)OH$, che purificato per cristallizzazione dell'acido acetico e dell'alcool si separa in fini aghi bianchi che fondono a 140°, secondo i dati di Zincke ([1]).

Gr. 0,1353 di sostanza fornirono cc. 18,4 di azoto (H_0 = 741,799 t = 10°) ossia gr. 0,021597371.

Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{16}H_{11}N_3O$: azoto 16,09: Trov.: azoto 15,96.

Molto solubile in acido acetico, benzolo, cloroformio, alcool, poco a freddo in quest'ultimo. Solubile negli alcali, non nei carbonati alcalini. Si lascia facilmente eterificare per azione del solfato di metile: la reazione si eseguisce sciogliendo l'ossiderivato in idrato potassico al 50 % e quindi trattando con un eccesso di solfato di metile, a caldo; lasciando raffreddare si separa il naftilen-n-o-anisiltriazolo che ricristallizzato dall'alcool fonde a 113°.

Il naftilen-n-o-anisiltriazolo sciolto in benzolo anidro si saponifica facilmente per azione del cloruro di alluminio: la reazione avviene già a freddo e si completa scaldando a b. m.: si ottiene così una massa bruna, da cui per trattamento con acido cloridrico concentrato o con acqua si separa l'ossiderivato, che cristallizzato dall'alcool fornisce aghetti bianchi fondenti a 140°.

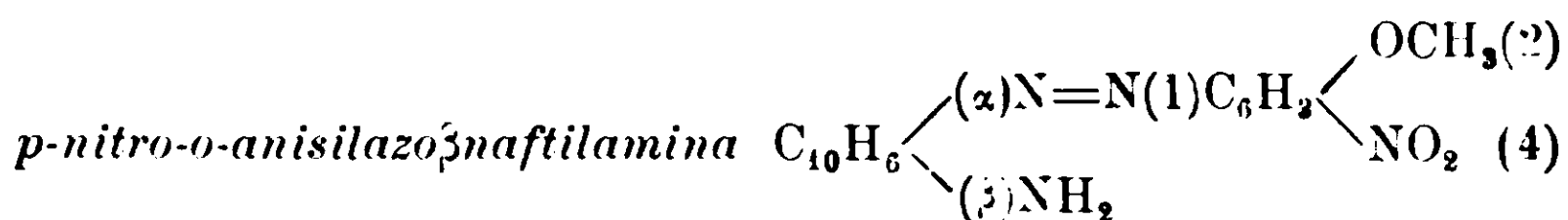
([1]) B., *18*, 3136 (1885).

Gr. 0,1332 di sostanza fornirono cc. 18,8 di azoto (H_0 = 729,058 t = 15°) ossia gr. 0,021234331.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{11}N_3O$: azoto 16,09; Trovato: azoto 15,94.

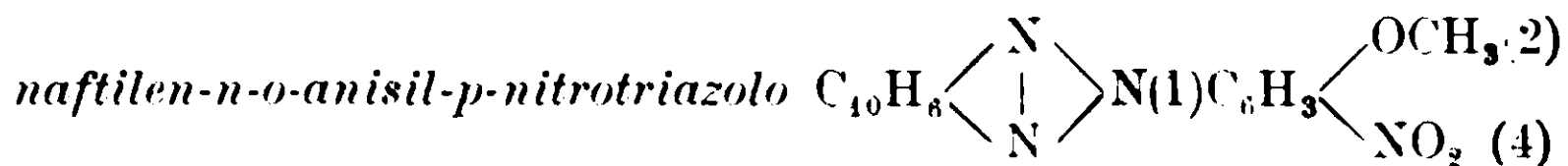
Il naftilen-n-o-anisiltriazolo non reagisce con l'acido nitrico diluito $\left(\frac{2}{1}\ n\right)$, per dare il mononitro derivato come fanno i paracomposti: ho però preparato un mononitro deverivato partendo dalla p-nitro-o-anisilazoβnaftilamina ed ossidandola con una soluzione acquosa di acido cromico, secondo il metodo seguito da Meldola e Ughes (1) a proposito della preparazione delle nitrobenzolaziminoβnaftaline.

p-nitro-o-anisilazoβnaftilamina $C_{10}H_6\begin{cases}(\alpha)N{=}N(1)C_6H_3\begin{cases}OCH_3(2)\\NO_2\ (4)\end{cases}\\(\beta)NH_2\end{cases}$

Si prepara facendo agire il cloruro di p- nitro-o-anisildiazonio su una soluzione alcoolica di β-naftilamina, ottenendosi così una massa rossa che cristallizza dall'alcool sotto forma di aghetti rossi a riflesso dorato, fondenti a 206°.

Gr. 0,1801 di sost. fornirono cc. 27,2 di azoto (H_0=733,340 t=13°) ossia gr. 0,031173779.

Calcolato per $C_{17}H_{14}N_4O_3$: azoto 17,39; trovato: azoto 17,30

Poco solubile a freddo in alcool, benzolo, acido acetico, discretamente a caldo. Più solubile in cloroformio.

naftilen-n-o-anisil-p-nitrotriazolo $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle N(1)C_6H_3\begin{cases}OCH_3(2)\\NO_2\ (4)\end{cases}$

Si ottiene facendo agire su una soluzione di p-nitro-o-anisilazoβ naftilamina in soluzione acetica, una soluzione acquosa di acido cromico.

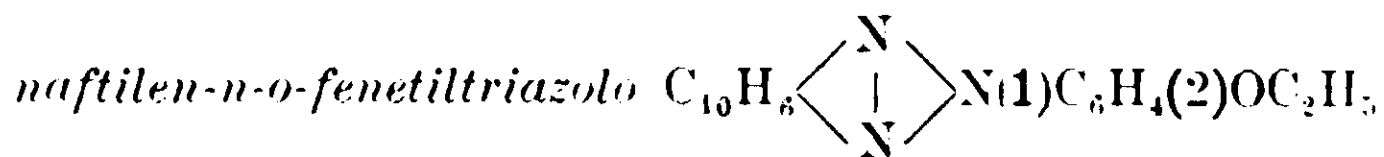
Il colore della soluzione passa dal rosso rubino al giallo bruno e per diluizione con acqua si separa il composto sotto forma di una sostanza giallognola, che cristallizzata una prima volta dall'acido acetico, quindi dall' alcool, forma finissimi aghetti bianchi che fondono a 203°.

(1) Soc. *59*, 379 (1891).

Gr. 0,1440 di sostanza fornirono cc. 22,2 di azoto (H_0=734.577 t=17$_0$) ossia gr. 0.025064536.

Calcolato per $C_{17}H_{12}N_4O_3$; Azoto 17,50: trovato, azoto 17,36.

Solubile a caldo in acido acetico, benzolo e cloroformio, poco a freddo. Nell'alcool si scioglie poco a caldo, pochissimo a freddo.

naftilen-n-o-fenetiltriazolo $C_{10}H_6\langle N{:}N \rangle N(1)C_6H_4(2)OC_2H_5$

Venne ottenuto analogamente all'etere metilico, per azione del calore sulla o-fenetilazo-β-naftilamina $C_{10}H_6\langle {(\alpha)N=N(1)C_6H_4(2)OC_2H_5 \atop (\beta)NH_2}$

Il naftilen-n-o-fenetilazolo, dopo trattamento con idrato sodico, cristallizzato prima dall'acido acetico, quindi due volte dall'alcool, si separa sotto forma di tavole prismatiche ben sviluppate che fondono a 85°.

Gr. 0,3234 di sostanza fornirono cc. 41.4 di azoto (H_0=729,058 t=15°) ossia gr. 0,046760709.

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_2O$; Azoto 14,53 : trovato; azoto 14,45.

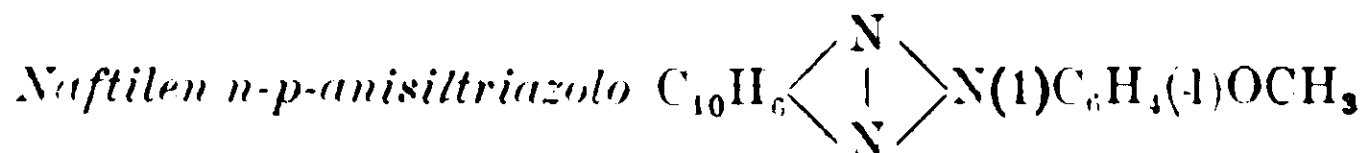
Molto solubile in benzolo, cloroformio, etere. Nell'alcool e nell'acido acetico si scioglie pure molto a caldo, ma è relativamente poco solubile a freddo. Si comporta analogamente al corrispondente etere metilico.

Acidificando il liquido alcalino, adoperato per la purificazione, si ottengono piccole quantità di *naftilen-n-o-ossifeniltriazolo*, che venne identificato dal punto di fusione 140°, e trasformandolo nuovamente in etere per azione del solfato di etile, nello stesso modo già indicato per la preparazione dell'etere metilico: i cristalli che così si ottengono fondono a 85°.

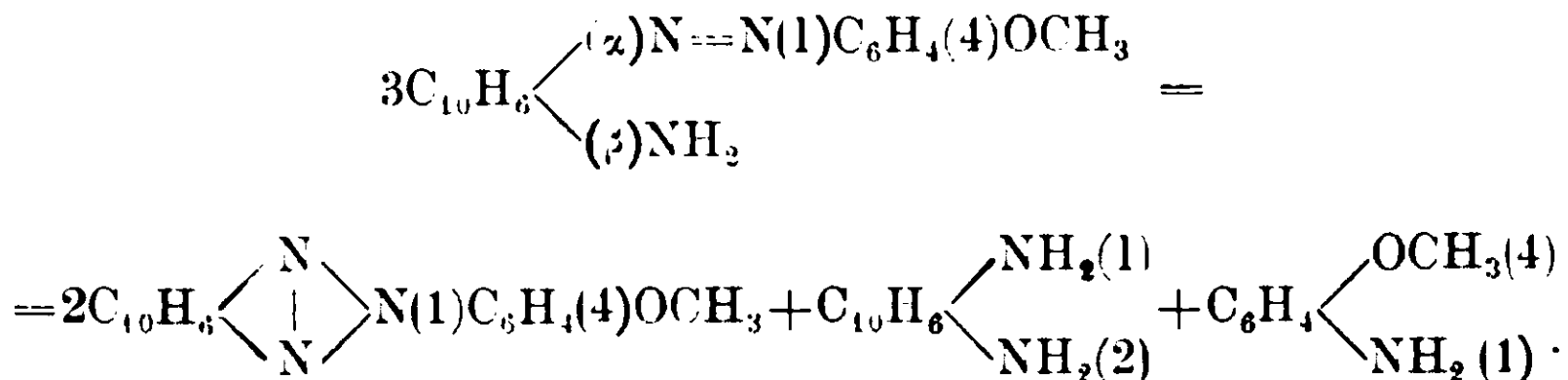
Gr. 0,1450 di sostanza fornirono cc. 18,5 di azoto (H_0=738,045 t=14°) ossia gr. 0,020949736.

Cioè su cento parti.

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3O$: Azoto, 14,53; trovato: azoto 14,44.

Naftilen n-p-anisiltriazolo $C_{10}H_6\langle N{:}N \rangle N(1)C_6H_4(4)OCH_3$

Si ottiene per azione del calore sulla p-anisilazoβnaftilamina, la quale, scaldata verso i 300°, si decompone secondo la seguente equazione:

$$3C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}(\alpha)N=N(1)C_6H_4(4)OCH_3\\(\beta)NH_2\end{array}\right. =$$

$$=2C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{c}N\\|\\N\end{array}\right\rangle N(1)C_6H_4(4)OCH_3+C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}NH_2(1)\\NH_2(2)\end{array}\right.+C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}OCH_3(4)\\NH_2(1)\end{array}\right. .$$

Distillando il prodotto della reazione, si ha verso 250° una porzione costituita dalla p-anisidina, che ridistillata passa a 245° e che venne caratterizzata diazotandola e copulandola con β-naftol, ottenendosi il p-anisilazoβnaftol fusibile a 137°.

Versando il residuo della distillazione, ancora fuso, nell'alcool, il triazolo, che vi è poco solubile, si separa in una massa cristallina bruna, mentre la 1,2-naftilendiamina rimane in soluzione e si può isolare facilmente precipitandola sotto forma di cloridrato, per mezzo di una soluzione eterea di acido cloridrico, e quindi mettendo in libertà la base con ammoniaca: cristallizzata dall'acqua fornì lamelle bianche, lucenti, fondenti a 95°.

Il naftilen-n-p-anisiltriazolo venne purificato trattandolo con una soluzione calda di idrato sodico, per separarlo dalle traccie di ossicomposto che pure si formano nella reazione, quindi cristallizzandolo dall'acido acetico glaciale in presenza di carbone animale ed infine due volte dall'alcool: lo si ottiene allora sotto forma di lughi aghi bianchi che fondono a 129°.

Gr. 0,1004 di sostanza fornirono cc. 13,8 di azoto ($H^0=737,372$ $t=22°$) ossia gr. 0,01529694.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_3O$: Azoto 15,27 : trovato: azoto 15,23.

Il naftilen-n-p-anisiltriazolo è assai solubile in acido acetico glaciale, benzolo, cloroformio, etere, meno nell'alcool e nella ligroina pesante. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione verdastra, riprecipitando inalterato per aggiunta di acqua.

Trattando il naftilen-n-p-anisiltriazolo, sciolto in benzolo anidro, con cloruro di alluminio a freddo, quindi scaldando per pochi mi-

nuti a b. m., e trattando poscia la massa bruna con acido cloridrico concentrato o con acqua, si separa il

naftilen-n-p-ossifeniltriazolo $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle N(1)C_6H_4(4)OH$, che, purificato sciogliendolo in idrato sodico diluito e riprecipitandolo con un acido ed infine cristallizzandolo dall'acido acetico, forma fini aghetti bianchi fusibili a 198-199° secondo i dati di Zincke [1].

Gr. 0,1164 di sostanza fornirono cc. 16,3 di azoto (H^0=742,798 t=70°) ossia gr. 0,018611721.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{11}N_3O$; Azoto 16,09: trovato, azoto 15,98.

Facilmente solubile in acido acetico e nell'alcool, poco nel benzolo e nel toluene.

Sciogliendo l'ossiderivato così ottenuto in idrato potassico al 50 %, e trattando con un eccesso di solfato di metile, si riottiene facilmente l'etere, con rendimento quantitativo: la reazione si eseguisce a caldo: per raffreddamento si separa poi il prodotto che cristallizzato dall'alcool forma fini aghi bianchi di naftilen-n-p-anisiltriazolo fondenti a 129°.

Gr. 0,1321 di sostanza fornirono cc. 17,5 di azoto (H_0=729.058 t=15°) ossia gr. 0.02025803.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_3O$: Azoto 15,27; trovato, azoto 15 33.

Il naftilen-n-p-anisiltriazolo reagisce facilmente con l'acido nitrico diluito $\left(\frac{2}{1}\ n\right)$ dando luogo al mononitroderivato: con acido nitric d = 1,40 avviene la stessa reazione, ma si formano pure piccole quantità di altri nitroderivati di cui non mi sono per ora occupato. La reazione con acido nitrico diluito venne eseguita sciogliendo il nattilen-n-p-anisiltriazolo in poco acido acetico glaciale e facendolo bollire per pochi minuii con acido nitrico doppio normale in eccesso: lasciando poi raffreddare, si separò una massa gialla che cristallizzata dall'acido acetico, quindi dal cloroformio ed infine dal benzolo, fornì aghi giallo-chiari fondenti a 220-221°.

(1) B., *18*, 3136, (1885).

I. Gr. 0,2680 di sostanza fornirono gr. 0,6276 di anidride carbonica e gr. 0,0916 di acqua.

II. Gr. 0,1360 di sostanza fornirono cc. 21,6 di azoto ($H_0 = 728,055$ $t = 21^0$) ossia gr. 0,023437749.

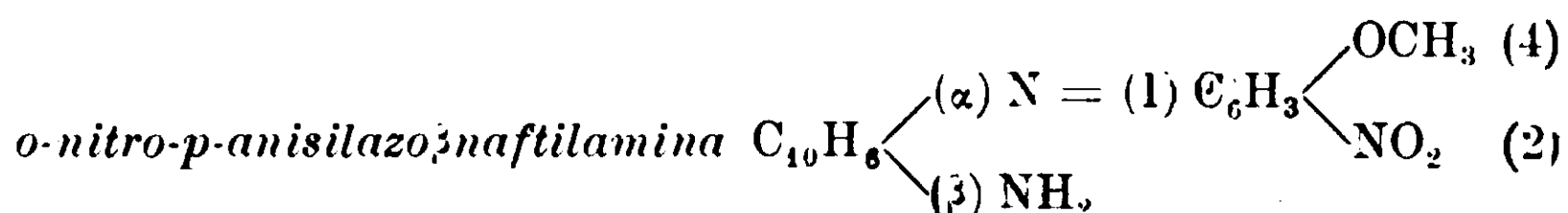
III. Gr. 0,2369 di sostanza fornirono cc. 37,6 di azoto ($H_0 = 730,154$ $t = 23^0$) ossia gr. 0,041103534.

Cioè su cento parti:

	trovato			calc. per $C_{17}H_{12}N_4O_3$
	I	II	III	
Carbonio	63,83	—	—	63,75
Idrogeno	3,79	—	—	3,75
Azoto	—	17,23	17,39	17,50

Pochissimo solubile in alcool, più solubile in acido acetico e nel cloroformio, si scioglie facilmente nel benzolo.

Per stabilire la posizione del nitrogruppo venne preparato il naftilen-n-p-anisil-o-nitrotriazolo partendo dalla o-nitro-p-anisilazo-βnaftilamina in soluzione acetica, per azione di una soluzione acquosa di acido cromico.

o-nitro-p-anisilazoβnaftilamina $C_{10}H_6 \langle {(\alpha)\ N = (1)\ C_6H_3 \langle {OCH_3\ (4) \atop NO_2\ \ (2)} \atop (\beta)\ NH_2}$

La o-nitro-p-anisilazoβnaftiiamina si ottiene facendo agire il cloruro di o-nitro-p-anisildiazonio su una soluzione alcoolica di β-naftilamina: si separa una massa rossa che cristallizza dall'alcool o dal cloroformio in aghetti rossi con riflesso dorato fondenti a 186°.

Gr. 0,1870 di sostanza fornirono cc. 28,3 di azoto ($H_0 = 738,686$ $t = 16^0$) ossia gr. 0,032268647.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{14}N_4O_3$: Azoto 17,39; trovato: azoto 17,25.

Poco solubile a freddo, discretamente a caldo in alcool, acido acetico, cloroformio, benzolo. Poco solubile in etere.

Naftilen-n-p-anisil-o-nitrotriazolo $C_{10}H_6 \langle {N \atop N} \rangle N\ (1)\ C_6H_3 \langle {OCH_3\ (9) \atop NO_2\ \ (2)}$

4 gr. di o-nitro-p-anisilazoβnaftilamina vennero sciolti in circa 500 cc. di acido acetico glaciale e quindi trattati, goccia a goccia,

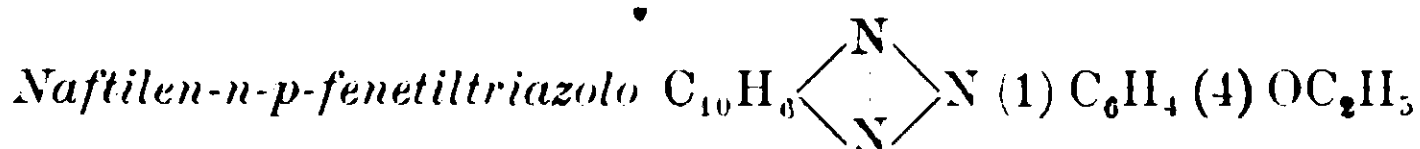
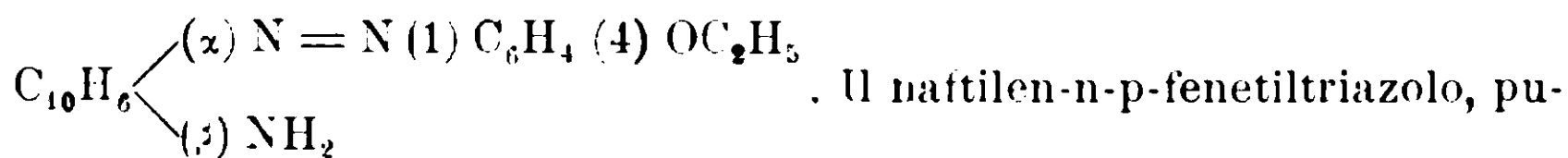
con una soluzione acquosa di acido cromico: il colore della soluzione passa dal rosso al giallo bruno e per diluizione con acqua si separa una sostanza bruna che si purifica cristallizzandola dall'acido acetico glaciale, quindi dal cloroformio ed infine dal benzolo. Da quest'ultimo solvente il composto si separa sotto forma di fini aghetti giallo chiari fondenti a 220-221°.

Gr. 0,1006 di sostanza fornirono cc. 15,2 di azoto (H_0 = 742,678 t = 16°) ossia gr. 0,0174263017.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{12}N_4O_3$: Azoto 17,50; trovato: azoto 17,32.

Anche pel comportamento coi solventi il naftilen-n-p-anisil-o-nitrotriazolo così ottenuto si dimostra identico al mononitroderivato ottenuto per azione dell'acido nitrico sul naftilen-n-p-anisiltriazolo, per cui si può affermare che il nitrogruppo va a fissarsi in posizione orto col metossile nel nucleo benzolico.

Naftilen-n-p-fenetiltriazolo $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}\right\rangle N\ (1)\ C_6H_4\ (4)\ OC_2H_5$

Venne ottenuto analogamente al naftilen-n-p-anisiltriazolo per azione del calore sulla p-fenetilazo-β-naftilamina

$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} (\alpha)\ N = N\ (1)\ C_6H_4\ (4)\ OC_2H_5 \\ (\beta)\ NH_2 \end{matrix}\right.$. Il naftilen-n-p-fenetiltriazolo, purificato nel modo avanti indicato, si ottiene cristallizzato dall'alcool sotto forma di fini aghi bianchi fondenti a 141°.

Gr. 0,2027 di sostanza fornirono cc. 25,8 di azoto (H^0 = 737,164 t = 16°) ossia gr. 0,029351962.

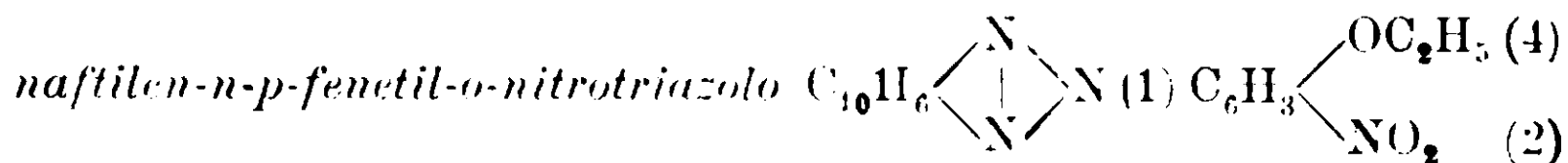
Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{15}N_3O$: Azoto 14,53; trovato: azoto 14,48.

Facilmente solubile nell'acido acetico bollente, cloroformio, benzolo. Nell'alcool si scioglie pochissimo a freddo, discretamente a caldo.

Le proprietà di questo composto sono in tutto analoghe a quelle dell'etere metilico precedentemente descritto.

Per azione dell'acido nitrico, operando nel modo già detto, si ottiene il

naftilen-n-p-fenetil-o-nitrotriazolo $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}\right\rangle N\ (1)\ C_6H_3\left\langle\begin{matrix} OC_2H_5\ (4) \\ NO_2\ \ (2) \end{matrix}\right.$

che cristallizza dal benzolo in fini aghi giallo chiari che fondono a 177°.

Gr. 0,1354 di sostanza fornirono cc. 19,7 di azoto ($H^0 = 740,045$ $t = 15^0$) ossia gr. 0,02258997.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O_3$: Azoto 16.76; trovato: azoto 16,68.

Facilmente solubile nel benzolo, meno in acido acetico e nel cloroformio. Difficilmente solubile in alcool.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università.

Sugli acidi dinitrodimetaarilsalicilici, mononitrometarilsalicilici e sul metanitroxantone e derivati

Nota di ATTILIO PUROTTI.

Questi acidi sono stati da me ottenuti dall'acido dimetadinitro-ortoclorobenzoico e mononitroortoclorobenzoico, e questi due acidi e loro derivati furono da me studiati già da qualche anno e le notizie relative furono pubblicate in parte nella Gazzetta Chimica, in parte furono semplicemente comunicate alle Società Chimiche di Milano e Roma.

Riassumo in questa Nota quanto fu esposto in dette due comunicazioni e le nuove ricerche da me ora compiute.

Acidi arilmetadinitrosalicilici.

Furono ottenuti facilmente dal fenolo e dai cresoli per azione del sale di sodio dell'acido metadinitroortoclorobenzoico sul fenato e cresolati sodici scaldando ad una temperatura non superiore a 140°.

Con i cresoli la reazione non procede così facilmente, come per il fenolo, nè con il rendimento che da questo si ottiene.

Con i fenoli più complessi non fu possibile ottenere alcun prodotto, quelli preparati e studiati sono i seguenti:

Acido fenildimetadinitrosalicilico $C_6H_2(NO_2)_2 \left\langle \begin{array}{l} COOH \\ O - C_6H_5 \end{array} \right.$. — Si presenta in cristalli di color giallo molto chiaro trasparenti ottenuti dalla soluzione in benzolo. P. f. 148°. Sono solubilissimi in alcool ed

etere acetico, assai in acqua e benzolo. Per azione degli alcali e quindi di HCl si scinde facilmente in acido dinitrosalicilico e fenolo, con la soluzione di cloruro ferrico dà un precipitato rosso. E' isomero ad un altro acido fenildimetadinitrosalicilico in cui i due gruppi nitrici sostituiscono l'idrogeno di ciascun gruppo benzenico. Il suo *etere etilico* è in cristalli bianchi che fondono a 98°.

L'*acido ortocresildimetadinitrosalicilico* ottenuto dall'ortocresolo è in cristalli sottili di colore giallo chiaro molto solubili in alcool ed etere, assai nel benzolo e fondono a 130°.

L'*etere etilico*, in cristali splendenti, sericei, di color giallo chiaro molto solubile in alcool, fonde a 88°.

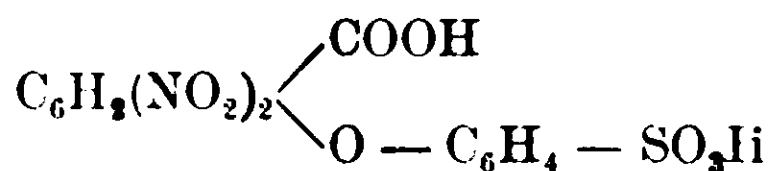
L'*acido metacresildimetadinitrosalicilico* $C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}COOH\\O-C_6H_4-CH_3\end{cases}$ ottenuto dal metacresolo, si presenta in aghi giallognoli solubilissimi in alcool ed etere e fondono a 164°.

L'*acido paracresildimetadinitrosalicilico* $C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}COOH\\O-C_6H_4-CH_3\end{cases}$ ottenuto dal paracresolo presenta gli stessi caratteri del precedente e fonde a 157°.5.

* * *

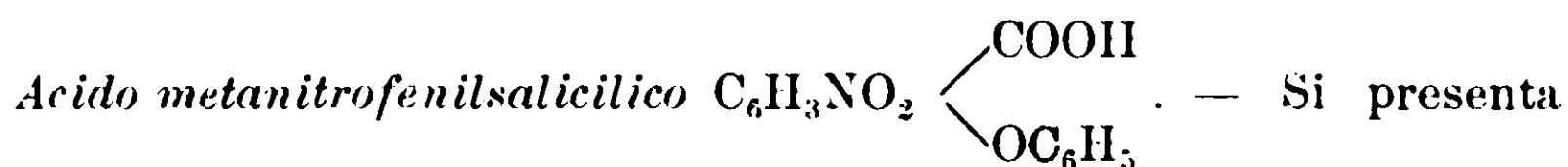
I tentativi fatti per ottenere il dinitroxantone corrispondente all'acido fenildimetadinitrosalicilico non dettero il risultato cercato perchè detto acido trattato con acido solforico concentrato a bagno maria non si disidrata ed a temperatura più elevata pur non disitratandosi subisce la solfonazione.

L'*acido fenildimetadinitrosalicilsolfonico*

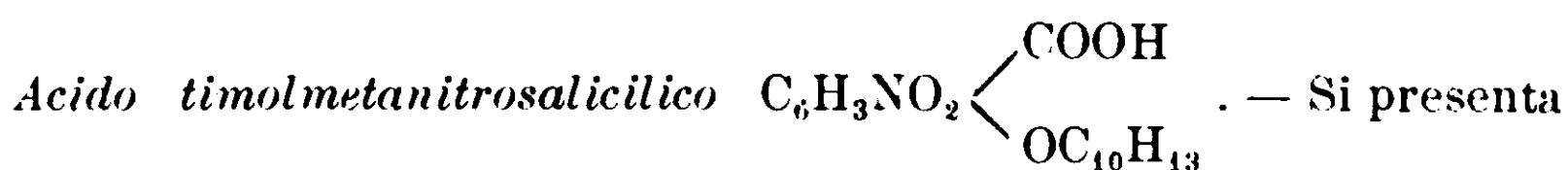
$$C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}COOH\\O-C_6H_4-SO_3H\end{cases}$$

che si forma alla temperatura di circa 150°, si presenta in pagliette madreperlacee, brillanti, solubile in acido acetico bollente, fusibile a sopra 350° decomponendosi nello stesso tempo con deflagrazione.

Acidi metanitroarilsalicilici.

Questi acidi furono ottenuti dall'acido ortoclorometanitrobenzoico e fenoli analogamente ai precedenti; ma mentre i dinitroacidi si ot-

tengono assai facilmente, per ottenere invece i mononitroacidi è necessario l'intervento di un catalizzatore che è la polvere di rame e riscaldare a circa 170°.

Acido metanitrofenilsalicilico $C_6H_3NO_2 \langle {COOH \atop OC_6H_5}$. — Si presenta in fini aghi bianchi, solubilissimi in alcool, etere, cloroformio: fondono a 168°.

Acido ortocresilmetanitrosalicilico $C_6H_3NO_2 \langle {COOH \atop O - C_6H_4 - CH_3}$. — E' in laminette bianche madreperlacee con gli stessi caratteri di solubilità del precedente, fonde a 187-188°.

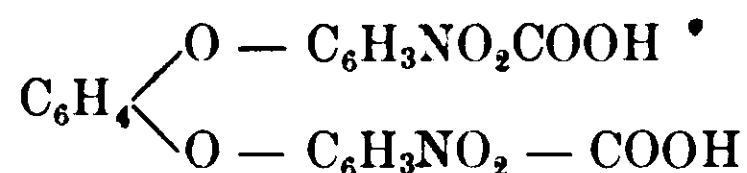
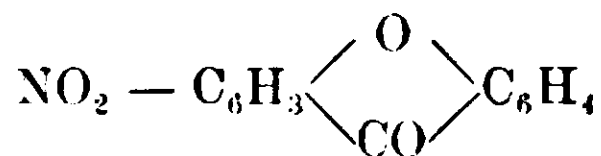
Acidi meta e paracresilmetanitrofenilsalicilici. — Presentano gli stessi caratteri dei precedenti e fondono rispettivamente a 172° e 165.

Acido timolmetanitrosalicilico $C_6H_3NO_2 \langle {COOH \atop OC_{10}H_{13}}$. — Si presenta in sottilissime laminette bianche solubilissime in alcool ed etere fusibili a 177°.

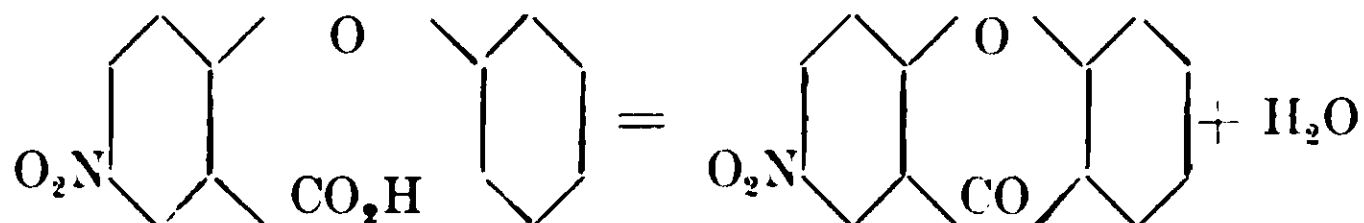
L'*acido resorcinmetanitrosalicilico* $C_6H_3NO_2 \langle {COOH \atop OC_6H_4OH}$ è in cristalli giallognoli assai solubili in alcool poco in etere, fusibili a 212°.

La reazione procede con difficoltà, il rendimento è debole. Non fu possibile ottenere un prodotto rispondente alla formola

$$C_6H_4 \langle {O - C_6H_3NO_2COOH \atop O - C_6H_3NO_2 - COOH}$$

Metanitroxantone

$$NO_2 - C_6H_3 \langle {O \atop CO} \rangle C_6H_4$$

L'acido metanitrofenilsalicilico perde facilmente una molecola di acqua trasformandosi in metanitroxantone.

$$O_2N-C_6H_3(CO_2H)-O-C_6H_5 = O_2N-C_6H_3 \langle {O \atop CO} \rangle C_6H_4 + H_2O$$

Una parte di acido metanitrofenilsalicilico fu disciolto in circa 10 parti di acido solforico concentrato (ds. 1,82) e mantenuto per circa due ore in bagno maria bollente e quindi versato in acqua fredda. Si separa così una polvere cristallina bianca tendente al grigio presso che insolubile nei solventi comuni.

Riscaldata non fonde, ma si decompone con deflagrazione.

Data la pressochè sua insolubilità non si potè ottenerlo perfettamente puro; tuttavia una determinazione di azoto dette risultati abbastanza soddisfacenti.

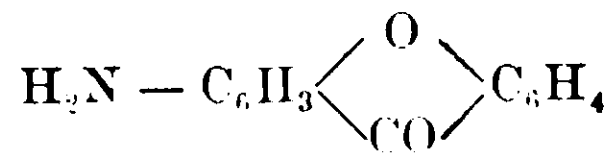
Calcolato per $C_{13}O_4H_7N$: N % 6,06; trovato: N % 5,1.

Dei derivati nitrici dello xantone non si conosceva nessun mononitroderivato mentre erano noti due dinitroderivati [1].

La posizione del gruppo nitrico in meta risulta chiara da quella dell'acido metanitrofenilsalicilico da cui deriva e dalla sua trasformazione in ossixantone p. f. 231°.

Il metanitroxantone viene ridotto facilmente dal solfuro di ammonio ad aminoderivati.

Metaamidoxantone

$$H_2N - C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$$

Il metanitroxantone ben polverizzato viene posto in sospensione in alcool a cui si aggiunge un eccesso di ammoniaca, si satura con idrogeno solforato e si riscalda dolcemente fino a che tutto il nitroxantone è entrato in soluzione.

Si separa lo zolfo che si è precipitato e la soluzione alcoolica si evapora a siccità.

Il residuo viene ripreso con acido cloridrico diluito a caldo e da questa soluzione mediante un alcali si precipita l'amidoxantone in polvere gialla.

Si purifica cristallizzandolo dall'alcool e si presenta in laminette splendenti di un bel colore giallo cedrino che fondono a 205°.

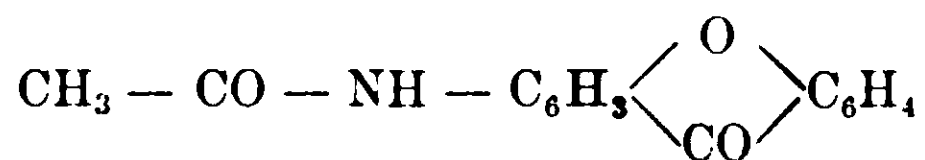
Il metaamidoxantone è assai solubile in alcool caldo, poco in etere e benzolo, insolubile in acqua.

Calcolato per $C_{13}O_2H_9N$: N % 6,63; trovato: N % 6,64.

(1) Wichelhaus e Salzemann, Ber., *10*, 1401.

Si combina facilmente con gli acidi ed il cloridrato si presenta in aghetti bianchi assai solubili in acqua pochissimo in acido cloridrico anche diluito.

Acetilmetaamidoxantone

$$CH_3 - CO - NH - C_6H_3 \langle {}^{O}_{CO} \rangle C_6H_4$$

Si ottiene facilmente scaldando l'amidoxantone con un eccesso di anidride acetica che si separa poi per evaporazione e quindi con trattamento con acqua.

Si presenta in fini aghi bianchi per cristallizzazione dall'alcool; e assai solubile in etere acetico, poco in acqua, fonde a 178°.

Calcolato per $C_{14}H_{11}O_3N$: N °/₀ 5.80; trovato: N °/₀ 5,71.

Il metaamidoxantone in soluzione cloridrica si diazota facilmente con nitrato di sodio e la soluzione per ebollizione si decompone lasciando precipitare sopratutto raffreddandosi una sostanza bruna che convenientemente purificata si mostrò identica al monossixantone p. f. 231 ottenuto da Michael dall'acido salicilico ed idrochinone [1].

Il diazoxantone si comporta con i fenoli nella maniera generale con cui reagiscono i diazocomposti; infatti se alla soluzione del diazoxantone si aggiunge acetato di sodio in eccesso ed un fenato in proporzioni equimolecolari, si producono precipitati diazossiderivati variamente colorati.

Il fenolo dà un precipitato giallo, il β-naftolo un bel precipitato rosso scarlatto insolubile nei principali solventi, leggermente in alcool, fusibile a 255°.

Il colore può essere anche prodotto direttamente sulla fibra di cotone.

Credo che sotto questo di vista, la produzione cioè di nuove sostanze coloranti, l'amidoxantone possa riuscire interessante tenuto conto anche che al gruppo dello xantone appartengono alcune importanti sostanze coloranti naturali. Tenuto conto, poi, che l'acido clo-

(1) Ann., 5, 21.

robenzoico orto, che è il punto di partenza che mi ha condotto all'amidoxantone. oggi si produce industrialmente anche se la produzione deil'amidoxantone può riuscire non soverchiamente onerosa e perciò industrialmente pratica.

Portici — R. Scuola Superiore di Agricoltura.

Sul calore specifico delle leghe metalliche costituite da soluzioni solide.

Nota di L. ROLLA.

1. La teoria elettronica dei metalli, generalizzata, per quanto riguarda i fenomeni termoelettrici, da *Schenck* [1], porta alla conseguenza che, nelle soluzioni solide metalliche, dentro certi limiti di concentrazione, è verificata, per la pressione degli elettroni, una legge che ha la stessa forma di quella di Babo [2].

La forza termoelettrica per la differenza di un grado di temperatura, alla saldatura di due metalli A, B è

$$\varepsilon_{A,B} = k \ln \frac{P_A}{P_B} = k \ln \frac{N_A}{N_B}$$

dove P_A, P_B sono le pressioni degli elettroni liberi, proporzionali al loro numero N_A, N_B, nell'unità di volume, e k una costante. Se A è una soluzione solida, sufficientemente diluita, l'esperienza dice che $\varepsilon_{A,B}$ è negativa e $N_A < N_B$
ossia

$$P_A < P_B .$$

Nel caso di una soluzione solida metallica diluita, si trova che

$$\varepsilon_{A,B} = k \ln \frac{N'}{N' + N\mu} \qquad (1)$$

quando s intenda indicare con N' il numero degli elettroni del metallo solvente nell'unità di volume, e con $N\mu$ la concentrazione degli elettroni del metallo sciolto.

La (1), a meno del segno, fu, ricavata da *Schenck* partendo

[1] Ann. der Physik., *32*, 261 (1910).
[2] Bernoulli, Ann. der Physik.. *33*, 690 (1910); *35*, 162 (1911).

dall'ipotesi della validità della legge di *Wiedemann* e *Franz*. Senonchè a questa bisognerebbe rinunciare se ci volesse porre dal punto di vista della teoria dei *quanti*, in base alla quale non è ancora possibile considerare la conducibilità calorifica [1].

Una teoria dei fenomeni termoelettrici fondata sull'ipotesi dei *quanti* deve necessariamente venire a modificare il modello elettronico finora generalmente accettato. Bernoulli [2] ha fatto recentemente un tentativo interessante, immaginando che la forza termoelettrica sia dovuta al fatto che il numero degli urti fra atomi ed elettroni sia accresciuto, a parità di elettroni, in causa delle oscillazioni atomiche, cosicchè, se due metalli hanno un egual numero di elettroni liberi nell'unità del volume, quello che è costituito di atomi le cui oscillazioni sono caratterizzate da una più alta frequenza, perde più elettroni per diffusione attraverso la saldatura che quello i cui atomi compiono oscillazioni più lente. E quest'ultimo viene a essere termoelettricamente negativo.

La teoria di Bernoulli, ammessa la (1), viene alla conclusione che, in prima approssimazione, la forza termoelettrica fra una soluzione solida il metallo *solvente*, è data da

$$\varepsilon_{,} = k \ln\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2 = k \ln\frac{\Theta'}{\Theta} \qquad (2)$$

dove ν' indica la frequenza atomica *media* della lega, ν la frequenza atomica del *solvente*, Θ' il punto di fusione (in gradi assoluti) della lega e Θ il punto di fusione del solvente. La (2) è ricavata ammettendo la formola di *Lindemann* [3]:

$$\nu = 2{,}8.10^{12}\sqrt{\frac{\Theta}{m v^{2/3}}} \qquad (3)$$

(m = peso atomico; v = volume atomico), e supponendo che, per per approssimazione, il *volume atomico medio* della lega (s'immagina molto diluita) sia eguale al volume atomico del solvente.

Ma la (2) può considerarsi, in certo modo, come una particolarizzazione della formola ricavata da *Koref* [4] e verificata in parecchi

(1) Cfr. Wien, Ber. der preuss. Ak. d. Wissenschaften, 1913, 184

(2) Zeit. für Elektrochemie, XVII (1911) 689.

(3) Phys. Zeit., IX, 609 (1910).

(4) Phys. Zeit. XIII, 184 (1912).

casi [1], secondo quale, in ciscun composto binario di punto di fusione T_f', la frequenza di ciascun atomo componente diventa

$$\nu' = \nu' \sqrt{\frac{T_f'}{T_f}}, \qquad (4)$$

quando T_f indichi il punto di fusione dell'elemento di frequenza ν, allo stato puro.

Anche per le soluzioni solide vale la stessa formola. L'esperienza, come si vedrà nel seguito, dimostra infatti che non sempre il calore specifico di una lega binaria i cui componenti siano miscibili in tutti i rapporti allo stato solido e liquido, si può calcolare dai calori specifici dei componenti allo stato puro, mediante la regola del miscuglio. Dunque la frequenza atomica di un metallo, non solo quando questo entra in una combinazione chimica, ma anche quando si *scioglie* in un altro allo stato solido, non conserva il proprio valore. E il punto di fusione per le soluzioni solide. si può definire come quella temperatura alla quale le ampiezze delle oscillazioni atomiche diventano tali che gli atomi vicini, del solvente e del soluto, vengono a toccarsi. Dunque la frequenza atomica di ciascun componenie viene a essere data da una formola analoga alla (3) dove, al posto di Θ di v c'è il punto di fusione T_f' e il volume atomico del metallo nella lega. Ma quando si ammetta, come è ben verosimile, che v possa essere posto uguale a quello dell'elemento allo stato puro, si ha

$$\nu = 2.8,10^{+12} \sqrt{\frac{T'}{mv^{2/3}}},$$

dalla quale, combinandola colla (3), si ricava immediatamente la (4).

Con ciò si viene ad affermare che la frequenza atomica di un metallo in una lega costituita da una soluzione solida, dipende dalla concentrazione di questa. Alla curva di fusione corrisponde una *curva di frequenza atomica* per ciascun metallo componente ; e le formole che servono per calcolare quelle saranno, in generale, facilmente generalizzate per il calcolo di questa.

Si potrà scrivere, per esempio, in base alla teoria del *Van Laar* [2],

[1] Rolla, Gazz. chim. it., **1913**, II, 545.
« I quanti di energia e il principio di Nernst » Pisa **1914**, pag. **80**.
[2] Zeit. für phys. ch. *63*, 216 (1908).

in prima approssimazione, che il rapporto fra le frequenze atomiche di due metalli in lega e allo stato puro è dato da:

$$\frac{\nu_1'}{\nu_1} = \sqrt{\frac{1 + \beta_1 x^2 - \beta_1' x'^2}{1 - \frac{RT_1}{q_1} \ln \frac{1-x}{1-x'}}}$$

$$\frac{\nu_2'}{\nu_2} = \sqrt{\frac{1 + \beta_2 (1-x)^2 - \beta_2' (1-x')^2}{1 - \frac{RT_2}{q_2} \ln \frac{x}{x'}}}$$

supposto che x, $1-x$ siano le concentrazioni rispettive dei due componenti nella lega allo stato liquido e x', $1-x'$ le corrispondenti concentrazioni allo stato solido; T_1, T_2 i punti di fusione dei due metalli allo stato puro; q_1, q_2 i loro calori di fusione e β_1, β_2, β_1', β_2' delle costanti.

La frequenza atomica, che non è una proprietà caratteristica dell'atomo, ma dipende dallo stato particolare in cui esso si trova viene ad essere così data come funzione della composizione della lega e del calore di miscibilità. E la differenza fra la frequenza atomica di un metallo allo stato puro e in lega raggiunge un valore massimo quando la concentrazione della soluzione solida è uguale a quella del liquido della fusione.

Questa legge riguarda solo i punti di minimo, perchè, in accordo colle considerazioni teoriche di Van Laar [1], non si sono ancora trovati dei sistemi, costituiti da due metalli miscibili in tutti i rapporti allo stato solido e liquido, il cui diagramma di fusione presenti un massimo.

2. La conferma sperimentale della (4) si può avere studiando una qualunque proprietà delle soluzioni solide che dipende dalla frequenza atomica dei componenti: per es., la conducibilità elettrica [2] o il calore specifico.

Quanto ai calori specifici, sebbene esistano molte misure [3], non si conosce una ricerca sistematica completa, guidata dalla teoria.

Tuttavia, sebbene su leghe di altra natura costituite da composti definiti, *Schimpff* [4], nel Laboratorio di *Tammann* ha fatto delle de-

(1) Zeit. für phys. ch., *63*, 236 (1908); *64*, 272 (1108).
(2) Cfr. per es. Wien, Ber. d. preuss. Ak. der Wissensch., 1913, 184.
(3) C. Landolt-Börnstein-Roth (1913) pag. 777 e seg.
(4) Zeit. für phys. ch., *71*, 257 (1910).

terminazioni molto accurate, dalle quali risultarono in modo non dubbio delle regolarità che indicano l'esistenza di una legge generale.

Si può ritenere in sostanza che, ogniqualvolta il punto di fusione della lega è più alto di quello dei componenti, o, per lo meno, assai più alto di quello dei componenti, il calore specifico è minore di quello calcolato colla legge di Kopp. La differenza tra il valore calcolato e quello trovato non cresce sempre regolarmente al crescere della differenza tra i punti di fusione della lega e dei componenti, sicchè, non sempre la (4) se si estendesse a questo caso, sarebbe verificata. Ma non bisogna dimenticare che l'addittività del volume molecolare è un'ipotesi che non sappiamo fino a qual punto sia valida, e la (4) stessa ha sempre il carattere di una formola approssimata.

Non va passato sotto silenzio lo studio di Laborde [1], il quale stabilì che, nelle leghe Fe-Sb, il calore specifico è sempre maggiore di quello che prescrive la regola del miscuglio.

Ciò è in conformità col diagramma di fusione.

Quando si applichino le formule della teoria dei *quanti* per il calcolo dei calori specifici dei corpi solidi monoatomici si ha modo d'interpretare questi risultati, che prima d'ora rimanevano solo dati empirici.

Per eseguire una ricerca sistematica sulle soluzioni solide metalliche, io ho considerato le leghe di

argento-oro
oro-rame
rame-nichel
nichel-manganese
manganese-rame

La curva di fusione dei sistemi argento-oro; rame-nichel, come è noto, non ha punti in cui la tangente sia parallela all' asse delle concentrazioni [2]. Quelle dei sistemi: Oro-rame; nichel-manganese; manganese-rame hanno un minimo in corrispondenza rispettivamente dell'82 % in peso di Oro, del 45 % in peso di Nichel e del 32 % in peso di Manganese [3].

(1) Beiblätter, 1896, 858.
(2) Cfr. Landolt-Börnstein-Roth, (1913), pag. 642, 674.
(3) Landolt-Börnstein-Roth (1913) pag. 655, 586, 674.

L'elenco seguente comprende le leghe studiate:

TABELLA I.

Leghe	Concentrazione (percentuale in peso)	Temperatura assoluta di fusione della lega	Temperatura assoluta di fusione dei costituenti				
			Ag	Au	Cu	Ni	Mn
Ng-Au	Au 20 %	1279	1233	1336	—	—	—
Au-Cu	Cu 20 %	1157	—	1336	1356	—	—
Cu-Ni	Ni 5 %	1360	—	—	1356	1724	
	Ni 10 %	1430					
Ni-Mn	Ni 5 %	1493	—	—	—	1724	1533
	Ni 10 %	1453					
	Ni 45 %	1295					
Cn-Mn	Mn 10 %	1263	—	—	1356	—	1533
	Mn 32 %	4228					

I calori specifici furono misurati con il calorimetro a blocco di rame descritto da Koref [1] e quello a toluolo, tipo *Fabre* e *Silbermann*, modificato da Schottky [2]: il primo serve bene per le basse temperature e l'altro per quelle comprese tra 0° e 25°. L'errore medio che si commette è sempre inferiore all'uno per cento.

Prima di sperimentare colle leghe è stato necessario fare delle misure sui metalli con cui esse erano state preparate.

Quèsti provenivano dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino. I risultati furono i seguenti:

(1) Ann. der Phys. *26*, 49 (1911). L'apparecchio fu costruito per me dal sig. A. Hoeuow, meccanico all'Istituto di Chimica fisica di Berlino.

(2) Phys. Zeit. X. **634**, (1909).

Calorimetro a blocco di rame.

TABELLA II.

Oro.

t_0	t_1	g	E	C_{sp}	C_p
— 190°,3	— 81°,2	24,83	0,725	0,0292	
— 188°,0	— 79°,8	»	0,717	0,0289	
					5,758
— 188°,9	— 78°.9	»	0,732	0,0295	
0	— 77$_{0}$,1	»	0,762	0,0307	
					5,994
0	— 76°,3	»	0,747	0,0301	

Argento

t_0	t_1	g	E	C_{sp}	C_p
— 191°,0	— 82°,3	20,49	1,012	0,0494	
					5,351
— 190°,6	— 82°,1	»	1,020	0,0498	
0	— 76°,8	»	1,106	0,0546	
					5,825
0	— 77°,4	»	1,094	0,0534	

Rame

t_0	t_1	g	E	C_{sp}	C_p
— 190°,5	— 80°,9	29,54	2,133	0,0722	
					4,577
— 191°,8	— 81°,6	»	2,121	0,0718	
0	— 75°,1	»	2,546	0,0862	
					5,467
0	— 74°,8	»	2,534	0,0858	

Nichel

t_0	t_1	g	E	C_{sp}	C_p
— 188°,3	— 81°,4	22,64	1,854	0,0819	
					4.812
— 188°,9	— 82°,1	»	1,859	0,0821	
0°	— 77°,9	»	2,157	0,0953	
					5,580
0°	— 77°,4	»	2,148	0,0949	

Manganese

t_0	t_1	g	E	C_{sp}	C_p
— 189°,2	— 80°,3	18,6	1.726	0,0928	
					4,994
— 188°,8	— 81°,1	»	1,719	0,0924	
0°	— 76°,1	»	1,908	0,1026	
					5,517
0°	— 76°,4	»	1,897	0,1020	

In questa tabella, t_0 indica la temperatura centigrada iniziale della sostanza, t_1 la temperatura finale corretta, del blocco di rame, g il peso in grammi del metallo, E l'effetto termico in calorie, C_{sp} il calore specifico e C_p il calore atomico medio. I metalli erano tutti in piccoli blocchi cilindrici. Coll'altro calorimetro, mantenuto alla temperatura del ghiaccio fondente, mentre i metalli venivano riscaldati in termostato a 25° (± 0,°1), si ebbe:

(*Calorimetro a toluolo*).

TABELLA III.

Oro

g	E	C_{sp}	C_p
24,83	0,780	0,0314	
»	0,767	0,0309	5,993
»	0,770	0,0310	

Argento

g	E	C_{sp}	C_p
20,49	1,127	0,055	
»	1,137	0,0555	5,966
»	1,135	0,0554	

Rame

g	E	C_{sp}	C_p
14,52	1,297	0,0893	
»	1,302	0,0897	5,683
»	1,295	0,0892	

Nichel

g	E	C_{sp}	C_p
12,39	1,189	0,0960	5,651
»	1,196	0,0966	

Manganese

g	E	C_{sp}	C_p
9,62	1,011	0,1051	
»	1,002	0,1042	5,641
»	1,005	0,1045	

Le misure sulle leghe della Tabella I dettero i seguenti risultati:

TABELLA IV.

(Calorimetro a blocco di rame).

Lega Ag-Au [Au 20 %]

t_0	t_1	g	E	C_{sp}
— 190°,1	— 78°,9	6,44	0,297	0,0451
— 190 ,4	— 79 ,2	»	0,294	0,0457
0	— 77 ,9	»	0.318	0,0494
0	— 77 ,5	»	0,319	0,0496

Lega Au-Cu [Cu : 20 %]

t_0	t_1	g	E	C_{sp}
— 189°,4	— 80°.2	6.59	0,260	0,0395
— 190 ,1	— 80 ,7	»	0,255	0.0387
0	— 77 ,4	»	0,284	0,0432
0	— 77 ,9	»	0,282	0,0428

Lega Cu-Ni [Ni : 5 %]

t_0	t_1	g	E	C_{sp}
— 188° 7	— 79°,9	23,80	1,747	0,0734
— 188 ,3	— 79 ,2	»	1,733	0,0728
0	— 76 ,1	»	2,075	0,0872
0	— 75 ,8	»	2,104	0,0884

Lega Cu-Ni [Ni : 10 %]

t_0	t_1	g	E	C_{sp}
— 188°,2	— 78,°3	24,36	1,793	0,0736
— 188 ,0	— 79, 1	»	1.781	0,0731
— 188 ,1	— 79, 9	»	1,790	0,0735
0	— 74, 6	»	2,124	0.0872
0	— 74, 8	»	2,129	0.0874
0	— 75, 1	»	2,141	0.0879

Lega Ni-Mn [Ni : 5 %]

t_0	t_1	g	E	C_{sp}
— 139°,3	— 80°,4	20,31	1,872	0,0922
— 183 ,6	— 80 ,2	»	1,885	0,0928
0	— 71 ,8	»	2.132	0,103
0	— 75 ,3	»	2,032	0,105

Lega Ni-Mn [Ni : 10 %]

t_0	t_1	g	E	C_{sp}
— 190°,1	— 79°,5	21,46	1,983	0,0924
— 190 ,6	— 79 ,8	»	1,974	0,0920
0	— 75 ,6	»	2,225	0.1037
0	— 75 ,1	»	2,229	0,1039

	Lega Ni-Mn	[Ni : 45 %]		
t_0	t_1	g	E	C_{sp}
— 188°,9	— 78°,2	22,32	2.056	0.0921
— 188 ,3	— 77 ,9	»	2,065	0,0925
0	— 76 ,1	»	2,433	0,109
0	— 75 ,8	»	2,344	0,105

	Le a Cu-Mn	[Mn : 10 %]		
t_0	t_1	g	E	C_{sp}
— 189°,2	— 79°,4	20,40	1,579	0,0774
— 189 ,5	— 79 ,9	»	1.567	0.0768
0	— 72 ,1	»	1,817	0,0891
0	— 74 ,9	»	1.840	0,0907

	Lega Cu-Mn	[Mn : 32 %]		
t_0	t_1	g	E	C_{sp}
— 188°,9	— 78°,7	21,11	1.750	0,0829
— 188 ,4	— 78 ,1	»	1.741	0.0825
0	— 76 ,2	»	2,007	0,0951
0	— 75 ,9	»	2,029	0,0961

TABELLA V.

(Calorimetro a toluolo)

Leghe	g	E (valore medio)	C_{sp} (valore medio)
Ag-Au (Au : 20 %)	6,44	0,330	0,0513
Cu-Au (Cu : 20 »)	6,59	0,288	0,0437
Cu-Ni (Ni : 5 »)	10,74	0 973	0,0906
Cu-Ni (Ni : 10 »)	12,14	1,102	0,0908
Ni-Mn (Ni : 5 »)	13.19	1,401	0,1062
Ni-Mn (Ni : 10 »)	14,01	1,535	0,1096
Ni-Mn (Ni : 45 »)	15.25	1,662	0,1109
Cu-Mn (Mn : 10 »)	12,46	1,180	0,0947
Cu-Mn (Mn : 32 »)	11,21	1,109	0,0989

Calcolando coi valori delle tabelle II e III, mediante la regola del miscuglio, si avrebbero, per la temperatura assoluta media T = 137, T = 234, T = 285, i seguenti valori :

TABELLA VI.

Lega Ag-Au [Au : 20 %]

Temp. assol. media	C_{sp} (calc.)	C_{sp} (trov.)	Diff. percentuale
137	0,0455	0.0459	+ 0,9
324	0,0493	0,0495	+ 0,4
285	0;0505	0,0513	+ 1,6

Lega Cu-Au [Cu : 20 %]

Temp. assol. media	C_{sp} (calc.)	C_{sp} (trov.)	Diff. percentuale
137	0,0378	0,0391	+ 3,4
234	0,0415	0,0430	+ 3,6
285	0,0428	0,0437	+ 2.1

Lega Cu-Ni [Ni : 50 %]

Temp. assol. media	C_{sp} (calc.)	C_{sp} (trov.)	Diff. percentuale
137	0,0725	0,0731	+ 0,8
234	0,0863	0,0878	+ 1,9
285	0,0897	0.0906	+ 1,5

Lega Cu-Ni [Ni : 10 %]

Temp. assol. media	C_{sp} (calc.)	C^t_p (trov.)	Diff. percentuale
137	0,0730	0.0734	+ 0,55
234	0,0839	0,0875	+ 0,7
285	0,0901	0,0908	+ 0,7

Lega Ni-Mn [Ni : 5 %]

Temp. assol. media	C_{sp} (calc.)	C_{sp} (trov.)	Diff. percentuale
137	0,0897	0,0925	+ 3,1
234	0,1019	0,1030	+ 0,9
285	0,1042	0,1062	+ 1,9

Lega Ni-Mn [Ni : 10 %]

Temp. assol. media	C_{sp} (calc.)	C_{sp} (trov.)	Diff. percentuale
137	0,0915	0,0922	+ 0,7
234	0,1016	0,1038	+ 2,2
285	0.1038	0,1096	+ 4,4

Lega Ni-Mn [Ni : 45 %]

Temp. assol. media	C_{sp} (calc.)	C_{sp} (trov.)	Diff. percentuale
137	0,0878	0,0923	+ 5,1
234	0.0991	0,1070	+ 7,9
285	0,1009	0,1104	+ 9,9

Lega Cu-Mn [Mn : 10 %]

Temp. assol. media	C_{sp} (calc.)	C_{sp} (trov.)	Diff. percentuale
137	0,0741	0,0771	+ 4,0
234	0,0876	0,0899	+ 2,6
285	0,0909	0,0947	+ 4,2

Lega Cu-Mn [Mn : 32 %]

Temp. assol. media	C_{sp} (calc.)	C_{sp} (trov.)	Diff. percentuale
137	0,0786	0,0827	+ 5,2
234	0,0912	0,0956	+ 4,8
285	0,0943	0,0989	+ 4,9

Si deve concludere che, ad eccezione delle leghe di argento-oro; rame-oro; rame-nichel, delle quali il calore specifico trovato differisce di così poco da quello calcolato colla regola del miscuglio, da poter senz'altro considerare i due numeri come praticamente coincidenti, negli altri casi, abbiamo delle deviazioni assai notevoli. Queste sono tutte previste dalla teoria. E, ponendoci dal punto di vista quantitativo, è possibile vedere fino a qual punto le tensioni teoriche sono confermate dall'esperienza.

Intanto si può calcolare la frequenza atomica di ciascun componente colla (3), ossia dal punto di fusione e dalle densità. In tal modo, se il metallo fosse da considerarsi come pluriatomico, si verrebbe evidentemente ad avere un criterio approssimativo circa il valore della *frequenza media*. Per i metalli considerati, si ha come è noto [1]:

Metallo	$\beta\nu$ [$\beta = 4{,}86 \,.\, 10^{-11}$]
Ag	213
Au	123
Cu	330
Ni	301
Mn	277

Indi, coi valori della Tabella I, mediante la (4) si calcola la

[1] Cfr. Theoretische Chemie, ed. 1913, p. 262. Biltz — Zeit. für Elektrochemie, XVII, 670. (1911).

TABELLA VI.

Lega	$\beta\nu'$				
	Ag	Au	Cu	Ni	Mn
Ag-Au (Au : 20 %)	217	121	—	—	—
Au-Cu (Cu : 20 »)	—	115	305	—	—
Cu-Ni (Ni : 5 »)	—	—	330	267	—
Cu-Ni (Ni : 10 »)	—	—	339	274	—
Ni-Mn (Ni : 5 »)	—	—	—	280	271
Ni-Mn (Ni : 10 »)	—	—	—	276	269
Ni-Nn (Ni : 45 »)	—	—	—	260	254
Cu-Mn (Mn : 10 »)	—	—	318	—	241
Cu-Mn (Mn : 32 »)	—	—	302	—	238

Con questi dati, si calcolano i calori atomici a pressione costante dei metalli in lega mediante lo formola [1]:

$$C_p = \frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right] + A \frac{T}{T'_f} C^2_p \qquad (5)$$

nella quale R è la costante dei gas espressa in calorie; T rappresenta la temperatura assoluta a cui fu fatta la determinazione: A è una costante universale uguale 0,0214. Si hanno così i valori:

[1] Nernst e Lindemann, Zeit. für Elektr. XVII, 820 (1911).

TABELLA VIII.

Lega	Temp. ass. media	Calori atomici calcolati di metalli nella lega				
		Ag	An	Cu	Ni	Mn
Ag-Au [Au : 20 %]	137	5,327	5,808	—	—	—
» » »	234	5,818	5,922	—	—	—
» » »	285	5,992	6 010	—	—	—
Au-Cu (Cu : 20 %)	134	—	5,824	4,723	—	—
» » »	234	—	6,042	5.603	—	—
» » »	285	—	6,106	5,772	—	—
Cu-Ni (Ni : 5 %)	137	—	—	4,57	5,160	—
» » »	234	—	—	5,501	5,696	—
» » »	585	—	—	5,704	5,850	—
Cu-Ni (Ni : 10 %)	137	—	—	4,556	5,122	—
» » »	234	—	—	0,470	5,670	—
» » »	255	—	—	5,681	5,732	—
Ni-Mn (Ni : 10 %)	137	—	—	—	4,911	4,949
» » »	234		—	—	5,552	5.566
» » »	285	—	—	—	5,985	5,710
Ni-Mn (Ni : 45 %)	137	—	—	—	4,876	4,998
» » »	234	—	—	—	5.654	5,638
» » »	285	—	—	—	5,723	5 844
Ni,Mn (Ni : 45 %)	137	—	—	—	5,004	5,092
» » »	234	—	—	—	5,719	5,807
» » »	285	—	—	—	5,885	5,939
Cu-Mn (Mn : 10 %)	137	—	—	4,632	—	5,130
» » »	234	—	—	5,503	—	5,766
» » »	285	—	—	5,801	—	5,894
Cu-Mn (Mn : 32 %)	137	—	—	4,775	—	5,193
» » »	234	—	—	5,596	—	5,852
» » »	285	—	—	5,846	—	5,944

Se ora, in base a questi numeri, si pone

$$\text{Calore specifico della lega} = \frac{\dfrac{C'_p\, g'}{A'} + \dfrac{C''_p\, g''}{A''}}{g' + g''} \qquad (6)$$

dove C_p', C''_p sono i calori atomici calcolati nella tabella VII pei corpi il cui peso atomico è rispettivamente A', A''; e g', g'' sono i pesi rispettivi dei due metalli nella lega, si ha :

TABELLA VIII.

Lega	Temp. assoluta media	Calore specifico calcolato	Calore specifico trovato
Ag-Au [Au : 20 %]	137	0,0453	0,0459
» » »	234	0,0491	0,0459
» » »	285	0,0505	0,0513
Cu-Au [Cu : 20 %]	137	0,0384	0,0391
» » »	231	0,0421	0,0430
» » »	285	0,0429	0,0437
Cu-Ni [Ni : 5 %]	137	0,0728	0,0731
» » »	234	0,0870	0,0878
» » »	285	0,0902	0,0906
Cu-Ni [Ni : 10 %]	137	0,0736	0,0734
» » »	234	0,0871	0,0875
» » »	285	0,0903	0,0908
Ni-Mn [Ni : 5 %]	137	0.0913	0,0925
» » »	234	0,1028	0,1038
» » »	285	0,1056	0.1062
Ni-Mn [Ni : 10 %]	137	0,0917	0,0922
» » »	234	0,1044	0,1038
» » »	285	0,1057	0,1096
Ni-Mn [Ni : 45 %]	137	0.0903	0,0925
» » »	234	0,1031	0,1070
» » »	285	0,1057	0,1109
Cu-Mn [Mn : 10 %]	137	0,0752	0,771
» » »	234	0,0885	0,0899
» » »	285	0,0930	0,0947
Cu-Mn [Mn : 32 %]	137	0,0817	0,0827
» » »	231	0,0914	0,0956
» » »	285	0,0966	0,0989

Si ha dunque un buon accordo fra la teoria e l'esperienza. Anche se esso non è perfetto, resta dimostrata, almeno qualitativamente, l'esistenza delle curve di frequenza atomica. Effettivamente si tratta di piccole differenze che soltanto con apparecchi di grande sensibilità si riesce ad apprezzare con sicurezza.

Nel caso delle leghe di nichel e manganese, di rame e manganese e di rame e oro, la cui concentrazione corrisponde ai punti

di minimo delle curve di fusione, il fenomeno si apprezza particolarmente bene: nelle leghe di rame e nichel, essendo il punto di fusione compreso tra quelli dei componenti, i calori atomici del rame e del nichel diventano rispettivamente minore e maggiore di quelli degli elementi allo stato puro. Così la regola del miscuglio viene ad essere verificata, almeno per un largo intervallo di concentrazione.

Ciò risulta anche dalle misure di *Jäger* e *Diesselhorst* [1] che riguardano la costantana [60 % di rame e 40 % di nichel].

Per le leghe di argento e oro si deve fare la stessa osservazione: senonchè qui, in ogni caso, il punto di fusione differisce relativamente assai poco da quelli dei componenti. E il calore specifico è praticamente eguale a quello della corrispondente miscela greggia dei due metalli.

Il principio stabilito da *Tammann* [2], secondo il quale un corpo che si presenta in due stati diversi ha un più grande calore specifico quando il suo contenuto in energia è maggiore o, in altri termini, quando, nel passaggio allo stato in cui il calore specifico è minore l'energia che si libera è positiva, vale per ciascun componente delle leghe prese in esame. Intanto, ammettendo il fatto sperimentale che le curve di fusione di due metalli miscibili in tutte le proporzioni allo stato solido è liquido non presentano un massimo [3], si deduce immediatamente che il calore di trasformazione allo stato solido di due metalli che passano dallo stato libero a quello speciale che caratterizza la soluzione solida, è solo di rado positivo. Infatti, in tale ipotesi, bisognerebbe che il calore atomico di ciascuno diventasse, nel nuovo stato, più piccolo, in conseguenza della (4) e dalla (5).

Quando la curva di fusione è sempre crescente o decrescente, non si può, *a priori*, affermar nulla: infatti il calore specifico di uno

(1) Landolt, Börnstein, Roth (1913), pag. 754.

(2) « Krystallisieren und Schmelzen », pag. 25.

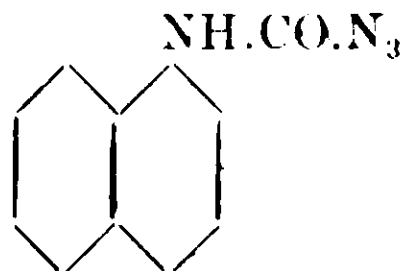
(3) L'eccezione sarebbe formata dalle leghe di Pb-Tl: Bi-Tl; ma qui si hanno probabilmente quelle combinazioni di composizione variabile ricordate da Bruni (Feste Lösungen und Isomorphismus, pag. 31) o studiate da Kurnakow [Zeit. f. anorg. ch. 83, 200 (1913)].

dei metalli diventa maggiore e quello dell'altro, minore. Si può affermare però, che quando la curva di fusione è a minimo, il calore di miscibilità allo stato solido deve essere negativo.

Genova — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Sull'azide dell'acido α-naftil-carbammico
Azione del reattivo di Grignard sulle azidi dell'acido carbammico.
Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ

Si rendeva interessante la preparazione di qualche altra azide, per vedere quanta influenza potessero esercitare sulla stabilità di esse altri radicali. Ad eccezione delle azidi dell'acido cloro e bromo metil-carbammico, instabilissime, le azidi con radicali (alchilici) grassi, si saponificano con l'acqua lentamente a freddo, molto rapidamente a caldo. La reazione acida che si osserva quando queste azidi si sciolgono in acqua, è dovuta quindi alla formazione di acido azotidrico, come lo dimostrano le reazioni cromatiche col percloruro di ferro; allo stato puro ed in solventi anidri non hanno affatto reazione acida. E in' accordo alla loro natura neutra, sta di fatto che il diazometano, che pure eterifica l'idrogeno delle aldeidi, non reagisce in soluzione eterea. Le azidi con radicali aromatici, a differenza di quelle con radicali grassi sono molto stabili e l'acqua le saponifica solo dopo lungo riscaldamento in tubo chiuso alla temperatura che varia da 110°-140°.

Azide dell'acido α-naftil-carbammico

Si ottiene quest'azide facendo gocciolare lentamente l'isocianato di α-naftile in una soluzione eterea di acido azotidrico o molto più facilmente decomponendo una soluzione acquosa concentrata di azoturo sodico con la quantità calcolata di acido cloridrico (1-1) ed ag-

giungendo poi a piccole porzioni l'isocianato. Se si agita fortemente il liquido, l'isocianato passa gradatamente in soluzione mentre precipita l'azide in un ammasso di cristalli. Con questo metodo molto più spedito del primo, si ottiene l'azide impura, perchè parte dell'isocianato reagisce con l'acqua.

Mescolando soluzioni eteree di acido azotidrico e d'isocianato, l'azide si separa lentamente in forma di una massa fioccosa, abbastanza pura. Dalla soluzione eterea, separata dall'azide, si ricavano ancora per evaporazione notevoli quantità di prodotto. Per l'analisi si purifica l'azide o sciogliendola in alcool a caldo e precipitandola poi con acqua o con l'aggiunta di etere di petrolio alla sua soluzione in benzolo. Da quest'ultimo solvente si separa l'azide molto pura in minuti cristalli setacei che fondono a 119°-120°.

All'analisi:

Da gr. 0,2011 di sostanza si ottennero gr. 0,4561 di CO_2 e gr. 0723 di H_2O.

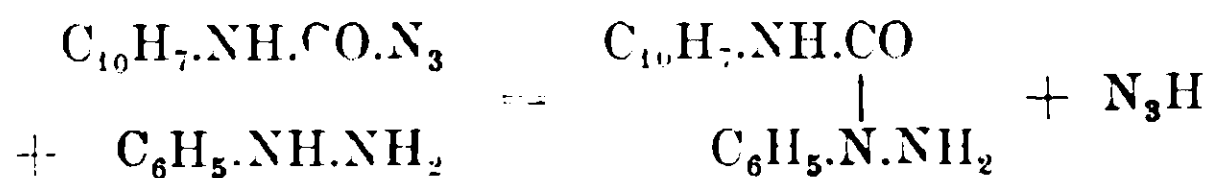
Da gr. 0.1982 di sostanza si sviluppano cc. 44,8 di N a 22° 767 mm.

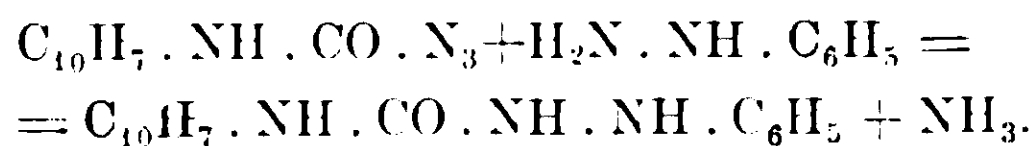
In 100 parti.

Calc. per $C_{11}H_8ON_4$: C 62,26; H 3,75; N 26,41

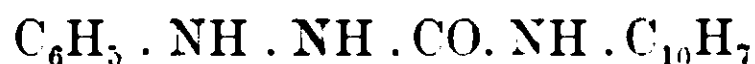
Trovato: C 61,80; H 4,01; N 25,74.

La sostanza è quasi insolubile a freddo in etere, pochissimo a caldo, molto solubile a caldo in benzolo, alcool, etere acetico, solubile a freddo in acetone. Per azione della fenilidrazina il gruppo triazo si elimina con la massima facilità sotto forma di acido azotidrico. Delle due reazioni teoreticamente possibili: eliminazione del gruppo triazo con l'idrogeno dell'atomo di azoto β della fenilidrazina

$$\begin{matrix} C_{10}H_7.NH.CO.N_3 \\ + \; C_6H_5.NH.NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_{10}H_7.NH.CO \\ | \\ C_6H_5.N.NH_2 \end{matrix} + N_3H$$

con formazione della semicarbazide assimetrica (2-4), o dell'idrogeno del gruppo ammidico (α-azoto).

$$C_{10}H_7 . NH . CO . N_3 + H_2N . NH . C_6H_5 =$$
$$= C_{10}H_7 . NH . CO . NH . NH . C_6H_5 + NH_3.$$

è avvenuta solamente quest'ultima, perchè il prodotto della reazione, come tutti i derivati 1-4 della semicarbazide, si trasforma per azione dell'acido nitroso nel corrispondente nitrosoderivato e con il percloruro di ferro si ossida nell'azocomposto.

1 - fenil 4, α - naftil - semicarbazide

$C_6H_5 . NH . NH . CO. NH . C_{10}H_7$

La reazione avviene subito che si mescolano a caldo le due soluzioni alcooliche dell'azide (1 mol.) e della fenilidrazina (2 mol.). Con l'impiego di soluzioni molto concentrate la reazione avviene molto energicamente e l'alcool entra fin' anche in ebollizione. La sostanza si separa subito in una massa cristallina compatta. Si riscalda per circa mezz'ora a b. m. e si spappola poi la massa dentro il pallone con molta acqua, allo scopo di sciogliere l'azotidrato di fenilidrazina formatosi e precipitare dal liquido alcoolico il prodotto della reazione. Si purifica sciogliendolo a caldo in acido acetico ove è però poco solubile. Dalla soluzione acetica si separa per aggiunta di un po' di acqua, in piccoli cristalli setacei aggruppati. Fonde a 225°-226°.

E' pochissimo solubile in alcool, etere, benzolo, acetone, xilolo.

gr. 0,2966 di sostanza diedero cc, 38 di N a 21° e 758 mm.

Calc. per $C_{17}H_{15}ON_3$: N % 15,16

Trovato: 14.48.

Dal percloruro di ferro la semicarbazide viene ossidata nel corrispondente azocomposto:

$C_6H_5 . N : N . CO . NH . C_{10}H_7$

Con l'impiego di piccole quantità di sostanza, l'ossidazione procede molto blanda ed è quantitativa.

Si scioglie gr. 1 di semicarbazide nell'acido acetico a caldo ed alla soluzione, raffreddata, viene aggiunto un grammo di percloruro ferrico (poco più di una molecola) sciolto in pochi cc. di acido acetico. Il liquido assume tosto una bella colorazione rosso-porpora. Per aggiunta di acqua precipita dalla soluzione acetica l'azo-composto. E' necessario che l'acqua venga aggiunta a goccia a goccia fino a principio d'intorbidamento della soluzione, perchè solo in questo modo la sostanza si separa lentamente, molto pura, sotto forma di polvere cristallina. Con un eccesso di acqua l'azo-composto si separa allo stato vischioso, di difficile purificazione. Dall'alcool cristallizza in croste giallo-aranciate. A 170° la sostanza comincia lentamente a decomporsi per fondere nettamente a 183°-184°. E' quasi insolubile a freddo in alcool, poco sol. a caldo, poco solubile in etere ed in

benzolo. più solubile in acetone, solubilissima a caldo in acido acetico.

Gr. 0.2234 diedero cc. 29,1 di N a 20° e 762 mm.

Calc. per $C_{17}H_{13}ON_3$: N % 15,27

Trovato: 14,88.

Oltre la fenilidrazina, anche la para-bromo-fenilidrazina, reagisce con l'azide dell'acido α - naftil - carbammico, formando la corrispondente semicarbazide:

1parabromofenil 4.αnaftil-semicarbazide

$$Br\langle\overline{\underline{\quad\quad}}\rangle NH.NH.CO.NH.C_{10}H_7$$

la quale si ottiene riscaldando per un'ora circa a b. m. una soluzione benzolica contenente disciolte 1 molecola di azide e due molecole di parabromo fenilidrazina. Già durante il riscaldamento comincia a separarsi il prodotto della reazione, che si raccoglie sul filtro e si lava con acido acetico. Cristallizzato da quest'ultimo solvente fonde a 230°.

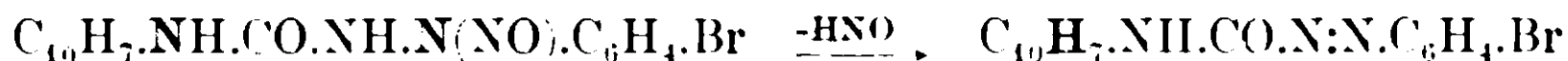
Gr. 0,21 di sostanza svilupparono cc. 21,1 di N a 20° e 759 mm.

Calc. per $C_{17}H_{14}BrON_3$: N % 11,79.

Trovato. 11.37.

La sostanza è quasi insolubile nei solventi ordinarii: alcool, etere, benzolo, cloroformio, acetone ecc. E' discretamente solubile in acido acetico a caldo, ma solo dopo lunga ebollizione. Nell' acido solforico concentrato si scioglie con una bella colorazione violetta, che passa al rosso-ciliegia per lieve riscaldamento della soluzione. Col percloruro di ferro la semicarbazide viene ossidata nell'azo-derivato, il quale viene ottenuto molto più facilmente per azione dell'acido nitroso.

Il nitrosocomposto, che si otterrebbe in una prima fase della reazione, elimina, per la sua instabilità acido iponitroso, e forma il corrispondente azo-derivato.

$$C_{10}H_7.NH.CO.NH.N(NO).C_6H_4.Br \xrightarrow{-HNO} C_{10}H_7.NH.CO.N:N.C_6H_4.Br$$

Naftalide dell'acido p-bromofenil-azo-carbonico

$$Br\langle\overline{\underline{\quad\quad}}\rangle N:N.CO.NH.C_{10}H_7$$

Gr. 3 di semicarbazide si sciolgono in 175 cc. di acido acetico all'ebollizione ed alla soluzione raffreddata intorno ai 40°, si fa gocciolare lentamente una soluzione acquosa di nitrito sodico in eccesso.

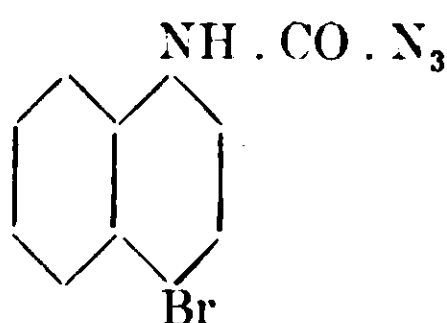
Il liquido si colora in rosso. Per aggiunta di molta acqua si separa la sostanza in foglioline splendenti giallo-oro. Cristallizzata dall'alcool fonde a 163°-164°. E' poco solubile in alcool ed in etere, più solubile in benzolo, molto solubile in acetone, etere acetico e cloroformio.

Gr. 0,3161 di sostanza svilupparono cc. 32,5 di N a 20° e 760 mm.

Calcolato per $C_{17}H_{12}BrON_3$: N % 11,86; trovato: 11,70.

Azide dell'acido 1-4-bromo-naftil-carbammico.

NH . CO . N_3

Br

Dall'azione del bromo su l'azide in soluzione benzolica, si ottiene un bromoderivato nel posto para.

Quantità equimolecolari di bromo ed azide in benzolo si fanno bollire a b. m. per qualche ora fino a che cessa lo sviluppo di acido bromidrico. Per raffreddamento si separa dalla soluzione il prodotto in una massa di cristalli. L'evaporazione delle acque madri fornisce ancora notevoli quantità di sostanza egualmente pura. Essa cristallizza dal benzolo in lunghi aghi setacei che fondono con decomposizione a 150°.

Gr. 0,3165 di sostanza diedero gr. 0,5198 di CO_2 e gr. 0,0854 di H_2O.

Gr. 0,2109 di sostanza svilupparono cc. 36 di N a 22° e 760 mm.

In 100 parti:

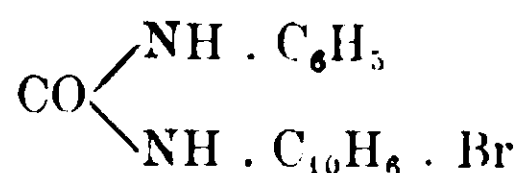
Calcolato per $C_{11}H_7BrON_4$: C 45,36; H 2.46; N 19.24

Trovato: C 44.85; H 3,00; N 19,32.

L'azide è molto sensibile alla luce. E' molto solubile in etere, acetone, cloroformio, meno solubile in alcool, quasi insolubile in benzolo a freddo. Si scioglie in acido solforico concentrato. Se a questa soluzione si aggiunge gradatamente un ugual volume di acqua e si fa poi bollire per un po' di tempo, precipita per forte diluizione della soluzione la 1-4-bromonaftilammina. Solo per ripetute cristallizzazioni dall'alcool si ottiene pura e fonde allora fra 100°-103° [1]. Per azione dell'anilina l'azide si trasforma in

[1] Monatshefte, IX, 293.

α-fenil, β-parabromo-naftil-urea

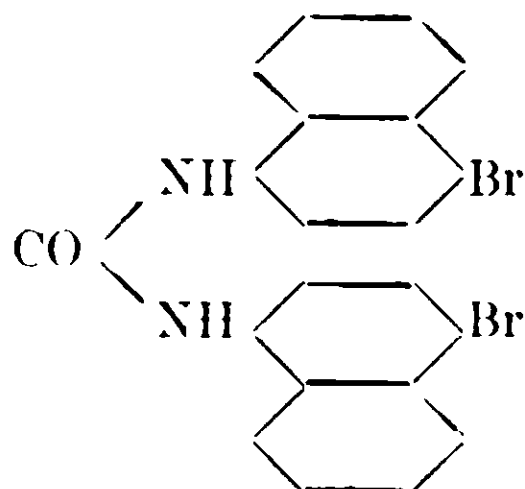
$$CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_{10}H_6 \cdot Br \end{cases}$$

Se si mescolano a caldo soluzioni alcooliche di anilina (2 mol.) e di azide (1 molecola), precipita subito l'urea assieme a l'azotidrato di anilina. Si completa la reazione riscaldando a b. m. per un'ora circa. Il precipitato, raccolto e lavato con acqua per sciogliere il sale d'anilina, si cristallizza poi da molto alcool. Così si ottiene l'urea in minuti cristalli aghiformi, che fondono con decomposizione a 235°.

Gr. 0,1209 diedero cc. 8,5 di N a 19° e 757 mm.

Calc. per $C_{17}H_{13}BrON_2$: N % 8,21 ; trovato : 7,98.

La sostanza è insolubile in acqua, pochissimo solubile in alcool, etere, benzolo, molto solubile a caldo in etere acetico, poco a freddo.

p-dibromo-dinaftil-urea simm.

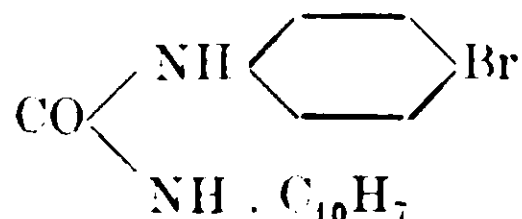
$$CO\begin{cases} NH \cdot C_{10}H_6 \cdot Br \\ NH \cdot C_{10}H_6 \cdot Br \end{cases}$$

L'azide dell'acido p-bromonaftilcarbammico si scioglie in una soluzione alcoolica d'idrato sodico, si fa bollire poi la soluzione per ½ ora circa a b. m., e senza separare il precipitato formatosi (azoturo sodico) si aggiunge al liquido dell'acqua. Precipita così la dibromodinaftil-urea. Cristallizzata dall'alcool si presenta in piccoli aghi setacei che fondono a 145°-146°.

Gr. 0,2974 svilupparono cc. 14,4 di N a 19° e 762 mm.

Calc. per $CO(NH.C_{10}H_6Br)_2$: N % 5,95 ; trovato : 5,70.

La sostanza è solubile in alcool, etere, acetone, solfuro di carbonio e nella maggior parte dei solventi ordinari. È meno solubile in acido acetico, insolubile in etere di petrolio.

α-naftil-parabromofenil-urea simm.

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_4 \cdot Br \\ NH \cdot C_{10}H_7 \end{cases}$$

Quest'urea, isomera con quella preparata dall'anilina e dall'azide dell'acido p-bromonaftil-carbammico, si ottiene riscaldando a b. m

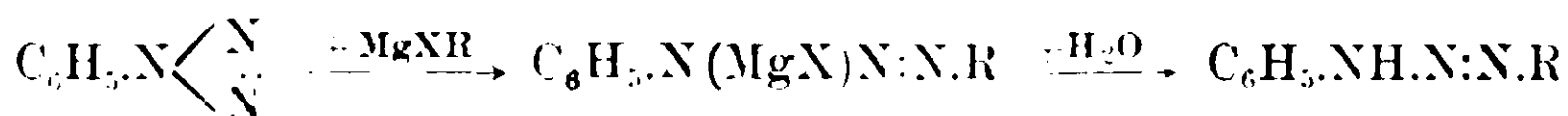
per poco tempo una soluzione alcoolica di parabromoanilina e di azide dell'acido α-nalftil-carbammico. Il prodotto della reazione si separa subito che si mescolano a caldo le due soluzioni. Dalla soluzione alcoolica, per aggiunta di molta acqua, precipita ancora in notevole quantità l'urèa. La sostanza cristallizzata dall'acido acetico forma piccolissimi cristalli che fondono a 232°.

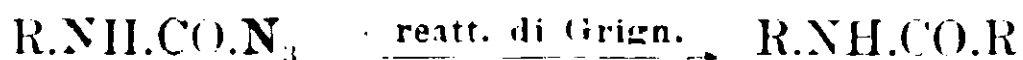
Gr. 0,1742 di sostanza diedero cc. 12,4 di N a 20° e 761 mm.

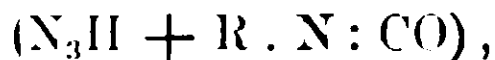
Calc. per $C_{17}H_{13}BrON_2$: N % 8,21 ; trovato : 8,1.

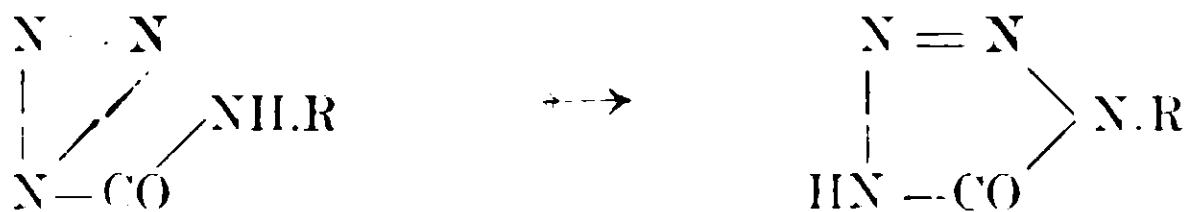
È insolubile in acqua, pochissimo solubile in etere ed alcool, più solubile in benzolo ed etere acetico.

In appendice a questa Nota espongo i risultati ottenuti dalla azione del reattivo di Grignard sulle azidi degli acidi carbammici. Il quale, mentre si addiziona al gruppo triazo della diazobenzolimide ([1]) con formazione di diazoaminocomposti :

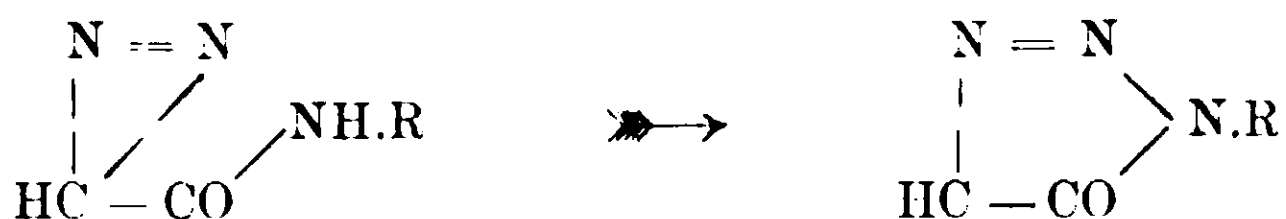
$$C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\right. \xrightarrow{+MgXR} C_6H_5.N(MgX)N:N.R \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5.NH.N:N.R$$

reagisce con le azidi di cui sopra, formando le alchil-amidi corrispondenti :

$$R.NH.CO.N_3 \xrightarrow{\text{reatt. di Grign.}} R.NH.CO.R$$

Questa reazione che dimostra la grande resistenza del gruppo triazo in questa classe di azidi è in armonia col comportamento generale di queste sostanze, le quali eliminano in tutte le reazioni i tre atomi di azoto sotto forma di acido azotidrico. Così anche per riscaldamento nei solventi: benzolo, toluolo, xilolo ecc. si elimina l'idracido, avvenendo la reazione inversa alla loro genesi

$$(N_3H + R.N:CO),$$

quantunque si sarebbe aspettata, data la mobilità del gruppo triazo, una isomerizzazione nell'anello del tetrazolo ([2])

$$\begin{matrix}N - N & \\ | \diagup & \diagup NH.R \\ N - CO & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}N = N & \\ | & \rangle N.R \\ HN - CO & \end{matrix}$$

([1]) Dimroth. Berichte, 38, 670. (1895).

([2]) Una tale isomerizzazione non ha luogo nemmeno alla temperatura di fusione delle rispettive azidi. Nè l'azione degli alcali per quanto blanda (carbonati alcalini, etilato sodico) conduce allo scopo.

nello stesso modo come dalla diazoacetamide e derivati [1] si perviene a derivati dell'osotriazolo

Una tale resistenza alla rottura del gruppo triazo è senza dubbio d'ascriversi alla presenza dell'idrogeno, per cui si rende facile l'eliminazione di tre atomi di azoto in forma di acido azotidrico. Il quale tende anche a formarsi ed eliminarsi da alcuni composti ciclici ove esiste preformato l'aggruppamento — NH.N:N —. Ho constatato, di fatti, che il tetrazolo ed il bis-tetrazolo riscaldati in solventi ad alto punto d'ebollizione eliminano facilmente acido azotidrico.

Bromuro di fenilmagnesio ed azide dell'acido etil-carbammico. — Gr. 10 di azide sciolti in 50 cc. di etere assoluto, si versano gradatamente ed agitando in una soluzione eterea di bromuro di fenilmagnesio, preparato da gr. 10 di bromobenzolo e gr. 2,1 di magnesio. La reazione avviene molto vivacemente e se non si raffredda esternamente l'etere entra tumultuosamente in ebollizione. Dopo parecchie ore di riposo si decompone il contenuto del pallone con una soluzione acquosa di cloruro ammonico e si separa lo strato etereo. La massa cristallina che rimane dopo l'evaporazione dell'etere, viene cristallizzata ripetutamente dall'alcool acquoso. Si ottiene l'etil-benzamide che fonde a 70° [2].

Calc. per $C_2H_5.NHCO.C_6H_5$: N % 7,39; trovato: N % 7.08.

Bromuro di fenil-magnesio ed azide dell'acido fenil-carbammico. — A gr. 2,1 di magnesio (2 mol.) gr. 16 di bromobenzolo (2 mol.) sciolti nella quantità strettamente necessaria di etere assoluto, vengono aggiunti gr. 8 di azide (1 mol.) in 50 cc. di etere. Le due soluzioni debbono mescolarsi gradatamente e con molta cautela, poichè la reazione è molto viva. Si forma dapprima un precipitato il quale passa in soluzione e poi si separa di nuovo sotto forma di una massa apparentemente cristallina colorata in giallo-aranciato. Si agita il tutto con una soluzione di cloruro ammonico in imbuto a rubinetto fino a che si scioglie il precipitato. Dalla soluzione etere, separata dal

[1] Curtius e Thompson. Berichte: *39*, 4140, (1906)
[2] Ann. d. Chemie. 244, 50.

liquido acquoso, per concentrazione cristallizza la fenil-benzamide, che si ottiene pura per ulteriore cristallizzazione dal benzolo. Fonde a 160-161° [1].

Calc. per $C_6H_5.NH.CO.C_6H_5$: N % 7,10; trovato: N % 7,18.

Ioduro di etil-magnesio ed azide dell'acido fenil-carbammico. — L'azide (gr. 8 in 50 cc. d'etere) si fa reagire con lo ioduro d'etil-magnesio ottenuto da gr. 1,2 di magnesio e gr. 9 d'ioduro d'etile. Si forma un olio rosso bruno più pesante dell'etere che si decompone nel solito modo col cloruro ammonico. Dalla soluzione eterea per evaporazione si ottiene una massa colorata in giallo di consistenza sciropposa. Dopo ripetuta cristallizzazione dall'alcool acquoso con carbone animale si ottiene la fenil-propionamide pura. Fonde fra 101°-104° [2].

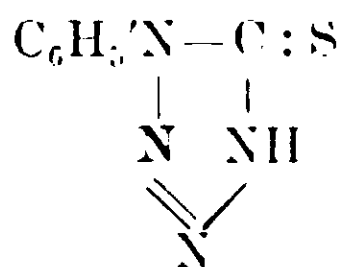
Calc. per $C_6H_5.NH.CO.C_2H_7$: N % 5,39; trovato: N % 5,00.

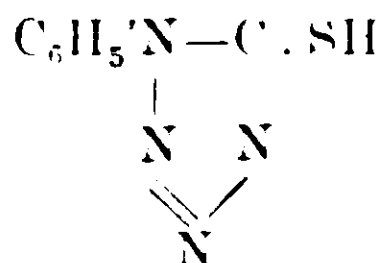
Palermo — Istituto di chimica generale della R. Università.

Sulla costituzione della fenil-solfotetrazolina e dei triazosulfol.

Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ.

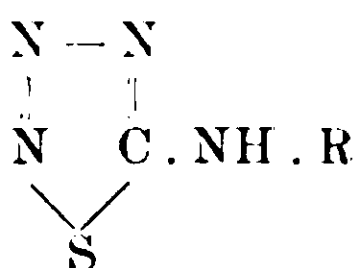
Per azione dell'acido nitroso sulla 4-fenil-tiosemicarbazide Freund ed Hempel [3] ottennero una sostanza alla quale assegnarono la seguente formula di struttura:

```
C6H5'N—C:S
     |   |
     N   NH
      \\ /
       N
```

indicandola col nome di 4-fenil-sulfotetrazolina. Con gli alcali, a caldo si trasforma per migrazione dell'idrogeno immidico nell'isomero N-fenil-tetrazol-mercaptano

```
C6H5'N—C.SH
     |
     N   N
      \\ /
       N
```

(1) Ann. di Chemie, 208, 291.
(2) Berichte, 16, 1200.
(3) Berichte, 28, 74; 1895

di costituzione non dubbia perchè fornisce per ossidazione il fenil-ossitetrazolo.

Con l'impiego delle tiosemi carbazidi i suddetti A.A. prepararono in seguito delle sostanze (1) le quali, a differenza della solfotetrazolina, eliminano facilmente per ebollizione con acqua azoto e solfo e con gli acidi solamente azoto; per cui ritennero diverso il nucleo fondamentale e diedero a questa nuova classe di sostanze la costituzione seguente

```
N — N
‖   ‖
N   C.NH.R
 \ /
  S
```

ed il nome di amino-triazosulfol.

L'anno scorso avendo fatto reagire l'isosolfocianato di fenile su l'acido azotidrico (2) ottenni per addizione diretta di queste due sostanze la stessa fenil-sulfotetrazolina di Freund, come ho constatato preparandone un campione con il metodo di Freund e confrontando i due prodotti.

Questo risultato era del tutto imprevisto, poichè era d'aspettarsi la formazione di un'azide

$$C_6H_5 . N : C : S + HN_3 = C_6H_5NH . CS . N_3$$

in armonia col comportamento di altre sostanze con doppio legame contiguo (eteri dell'acido isocianico e cheteni) le quali addizionano acido azotidrico formando le corrispondenti azidi dell'acido carbammico. Inoltre la sostanza da me ottenuta sciolta nel benzolo si decomponeva all'ebollizione in azoto, solfo e fenilcianamide (caratterizzata sotto forma di polimero), una decomposizione analoga a quella che presentano i pretesi triazosulfol di Freund e che non si accorda bene con una formula, nella quale lo solfo non fa parte del nucleo.

Da queste osservazioni fui indotto a studiare meglio il comportamento della fenil-solfotetrazolina per vedere se fosse giustificata la formula attribuita dal Freund o se piuttosto non le appartenesse la formula di amidotriazosulfol. Dalle mie ricerche risulta: 1° che il comportamento chimico delle sostanze ottenute da Freund dall'azione dell'acido nitroso sui derivati sia grassi che aromatici della tiose-

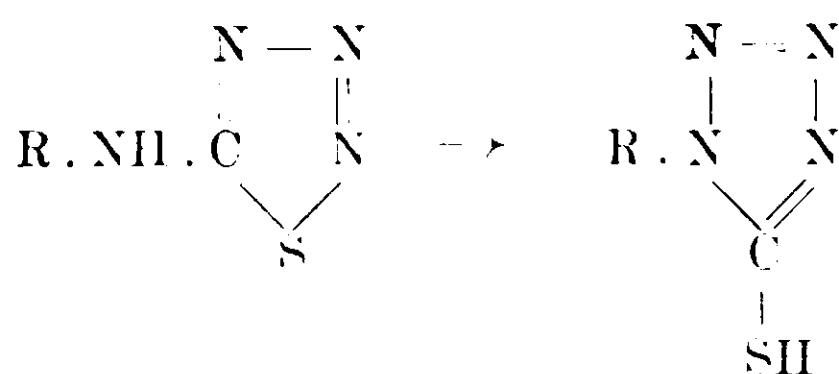
(1) Berichte, *29*, 2491 (1896).
(2) Gazz. chim., *43*, 304 (1913).

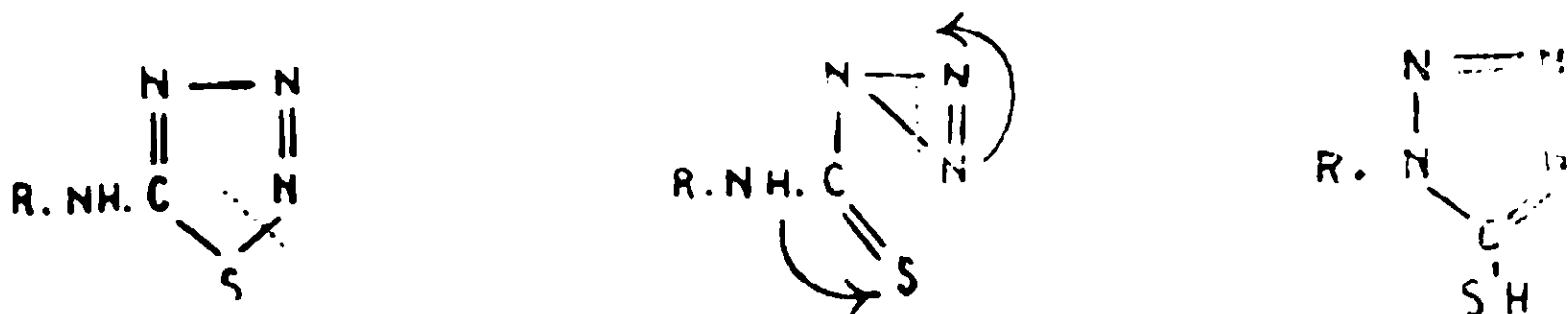
micarbazide è identico. La differenza sta solamente nella diversa stabilità. Le sostanze con radicali grassi sono così instabili che già per azione dell'acqua a caldo si decompongono, laddove le sostanze con radicali aromatici vengono decomposte solo dagli acidi concentrati all'ebollizione. Nell'uno e nell'altro caso si ottengono gli stessi prodotti di decomposizione. Tale diverso grado di stabilità, che erroneamente Freund attribuì a diversa costituzione, non è da meravigliare, quando si considera l'influenza che esercitano i radicali grassi ed aromatici sulla stabilità di certi agruppamenti. In una nota precedente a questa ho fatto rilevare che le azidi degli acidi carbammici (ai quali, come dirò in seguito, si possono paragonare le sostanze di Freund) si decompongono più o meno facilmente a secondo la natura dei sostituenti: talchè mentre le azidi degli acidi metil, etil... carbammico cominciano a decomporsi appena in contatto con l'acqua, le azidi dell'acido fenil, tolil... carbammico, i quali contengono radicali aromatici, vengono decomposti dagli acidi all'ebollizione.

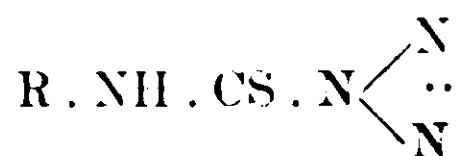
2º Che per azione dell'acido azotidrico su gli eteri dell'acido metil ed etil isosolfocianico formasi gli stessi corpi ottenuti dal Freund dalle corrispondenti tiosemicarbazidi e che egli ritiene triazosultol.

3º Che anche da altri eteri della serie aromatica (isosolfocianato di orto e para-totil) si ottengono composti che con gli acidi eliminano solfo ed azoto e si comportano quindi come i pretesi triazosulfol di Freund.

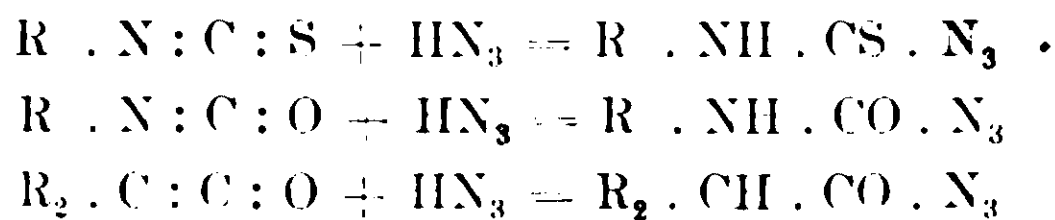
Pertanto è da conchiudere che la stessa formula di struttura deve assegnarsi alle sostanze che derivano dall'azione dell'acido nitroso sui derivati e aromatici e grassi della tiosemicarbazide. Resta ora a dimostrare se la formula in cui lo solfo fa parte di un nucleo chiuso (triazosulfol) e che ben si accorda con la decomposizione in zolfo azoto e derivati dalla cianamide, possa spiegare anche la trasformazione che soffrono queste sostanze con radicali aromatici nei corrispondenti derivati del tetrazolo, quando vengono trattate con alcali. Se diamo a dette sostanze la formula di Freund, la seguente trasformazione:

```
           N — N              N — N
               ‖              |   |
R . NH . C     N    →    R .  N   N
          \   /                \ //
            S                   C
                                |
                                SH
```

può aver luogo solo quando si ammetta *poco verosimilmente* una rottura fra solfo ed azoto ed una isomerizzazione nel senso espresso dallo schema:

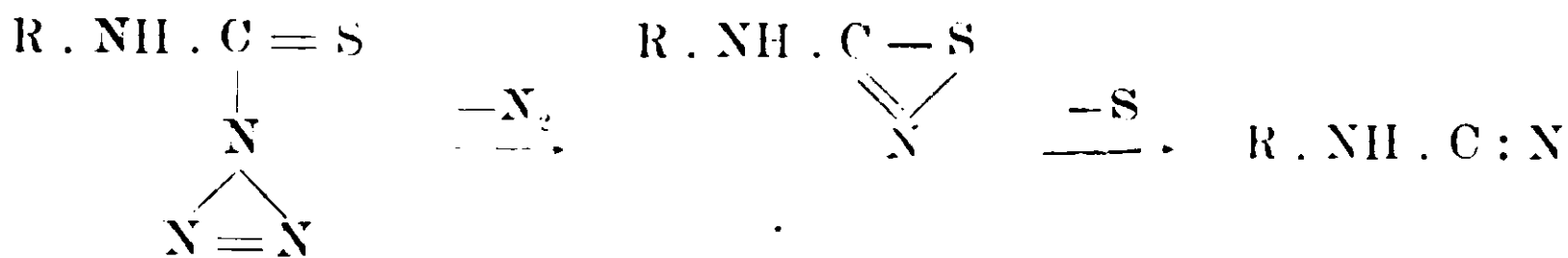
R.NH.C(=N—N=N)S → R.NH.C(—N=N—N)=S → R.N—N=N, C—SH

L'unica formula che risponda al comportamento chimico di queste sostanze è quella di un'azide:

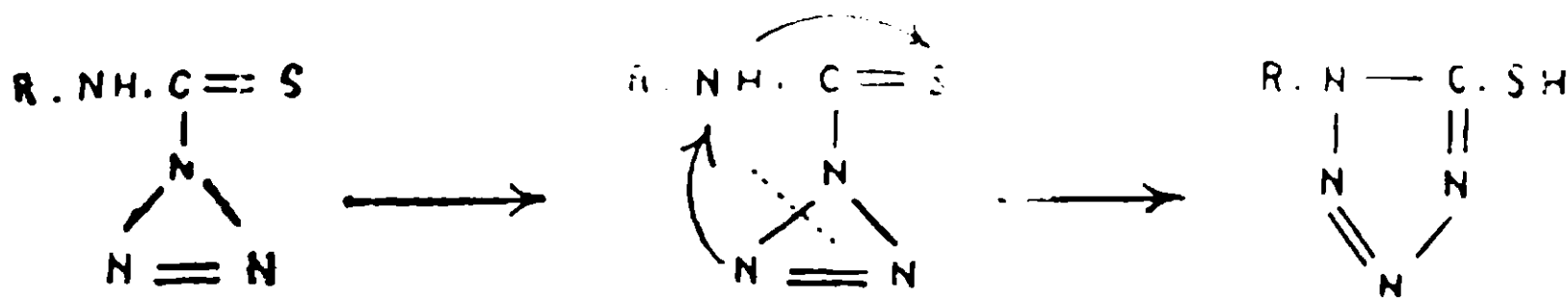
$$R.NH.CS.N\langle{N \atop N}$$

e propongo quindi di chiamare questa classe di sostanze: *azidi dell'acido tiocarbammico.*

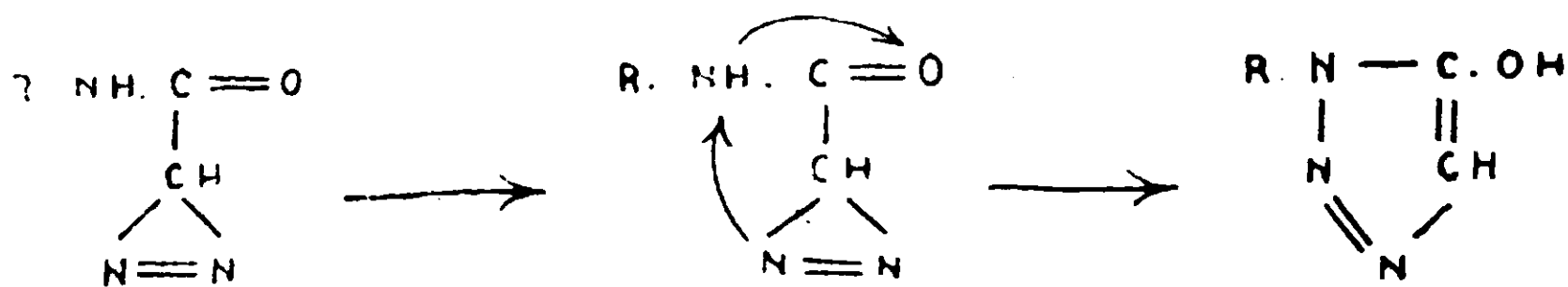
L'acido azotidrico reagirebbe allora sugli eteri dell'acido isosolfocianico nello stesso modo come su gli eteri dell'acido isocianico e sui cheteni:

$$R.N:C:S + HN_3 = R.NH.CS.N_3$$
$$R.N:C:O + HN_3 = R.NH.CO.N_3$$
$$R_2.C:C:O + HN_3 = R_2.CH.CO.N_3$$

e la reazione fra l'acido nitroso e le tiosemicarbazidi sarebbe analoga alla reazione di Curtius fra l'acido nitroso e le semicarbazidi, ottenendosi rispettivamente le azidi degli acidi carbammici e tiocarbammici.

La formula da me proposta spiegherebbe la decomposizione di queste sostanze gradatamente o contemporaneamente, a seconda le condizioni di esperienza ed i reattivi adoperati, in azoto e zolfo:

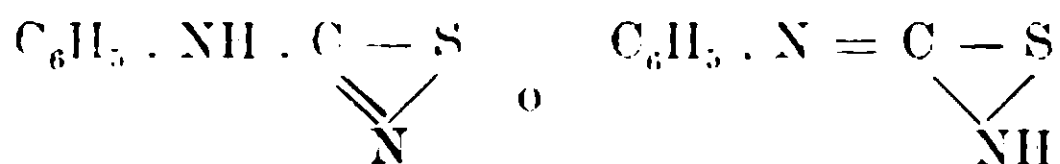
$$R.NH.C(=S)—N\langle{N \atop N} \xrightarrow{-N_2} R.NH.C\langle{S \atop N} \xrightarrow{-S} R.NH.C:N$$

la loro trasformazione per azione degli alcali in derivati del tetrazolo:

R.NH.C=S, N(N=N) → R.NH.C=S, N(N=N) → R.N—C.SH, N=N—N

un processo d'isomerizzazione molto simile a quello che presentano la diazoacetamide e derivati :

$$R.NH.C=O \quad \overset{|}{CH} \quad \underset{N=N}{\diagup\diagdown} \longrightarrow R.NH.C=O \quad \overset{|}{CH} \quad \underset{N=N}{\diagup\diagdown} \longrightarrow \begin{matrix} R.N - C.OH \\ | \quad\quad \| \\ N \quad\quad CH \\ \diagdown\diagup \\ N \end{matrix}$$

PARTE SPERIMENTALE.

Azione dell'acido cloridrico
sopra l'azide dell'acido fenil-tiocarbammico.

Se si riscalda l'azide in una soluzione concentrata d'acido cloridrico, sviluppasi azoto. Quando tutta la sostanza si è disciolta, ed è cessato lo sviluppo di azoto, si sospende il riscaldamento. Col riposo si separano lentamente dal liquido lunghi aghi i quali vengono raccolti e lavati con acido cloridrico concentrato e poi con alcool. La nuova sostanza fonde fra 240°-250° ed è il cloridrato della base non conosciuta, cui spetta probabilmente una delle seguenti formule di struttura:

$$C_6H_5 . NH . C - S \quad (\diagdown\diagup N) \qquad o \qquad C_6H_5 . N = C - S \quad (\diagdown\diagup NH)$$

Gr. 0,1124 di sostanza fornirono cc. 14,8 di N a 17° e 754 mm.

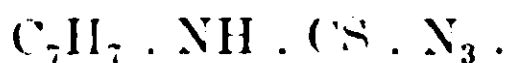
Calc. per $(C_6H_5 . NH . CSN)$ HCl N $^0/_0$ 15.05; trovato 15,15.

Il cloridrato è molto solubile nell'acqua. Neutralizzando la soluzione acquosa precipita la base libera sotto forma di fogliolline lucenti che fondono a 121°-123°. La base è insolubile in acqua a freddo, solubile a caldo, è solubile in alcool ed etere.

Gr. 0,1765 svilupparono cc. 27,8 di N a 15° e 754 mm.

Calc. per C_6H_5 . NH . CSN : N $^0/_0$ 18,66; trovato: 18,25.

Se la base si scioglie in acido cloridrico diluito e si fa bollire la soluzione elimina un atomo di solfo e dà la fenil-cianamide. La stessa sostanza si ottiene dall'azide quando si fa bollire a lungo la soluzione cloridrica.

Azide dell'acido para-tolil-tiocarbammico
$C_7H_7 . NH . CS . N_3$.

Si ottiene riscaldando alla temperatura di circa 30°-35° in boccia chiusa una soluzione alcoolica concentrata di acido azotidrico ed iso-

solfocianato di para-tolil. Dopo pochi minuti comincia a separarsi lentamente l'azide in grossi e duri aghi. Quando la quantità di sostanza che si separa non aumenta più sensibilmente (da un'ora a due) si sospende il riscaldamento. Ricristallizzata dall'alcool l'azide fonde con decomposizione fra 140°-144°, a seconda la rapidità del riscaldamento. È insolubile in acqua, etere e benzolo, poco solubile in acetone a caldo, solubile in acido acetico all'ebollizione. In questo solvente si decompone sviluppando azoto e depositando zolfo. In soluzione alcoolica dà con nitrato di argento un precipitato bianco.

All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

Gr. 0,1010 di sostanza bruciati con cromato di piombo diedero gr. 0,1858 di CO_2 e gr. 0,0402 di H_2O.

Gr. 0,1139 svilupparono cc. 28,4 di N a 15° e 760 mm.

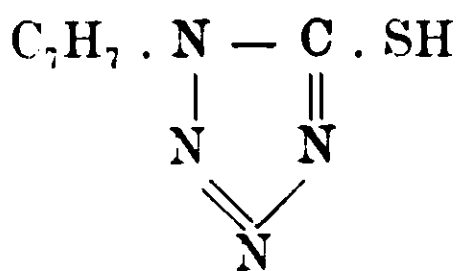
Calcolato per $C_8H_8SN_4$: C % 50, H % 4,21, N % 29,17.

Trovato: C % 50,17, H % 4,40, N % 29,26.

L'azide, come ho detto sopra, si decompone in solfo ed azoto, se fatta bollire con acido acetico. Un'analoga decomposizione soffre con l'acido cloridrico concentrato e nel xilolo all'ebollizione. Con acido cloridrico diluito elimina solamente azoto. I prodotti di decomposizione, certamente analoghi a quelli dell'azide dell'acido fenil-tiocarbammico, non furono studiati per mancanza di materiale.

Se quest'azide viene trattata con i carbonati alcalini si isomerizza nel

N-para-tolil-tetrazol-mercaptano.

```
C7H7 . N — C . SH
       |    ||
       N    N
        \\ /
         N
```

il quale si ottiene facendo bollire l'azide con una soluzione di carbonato sodico al 25 % fino a che passa in soluzione. Indi si filtra da un po' di sostanza rimasta indisciolta, e che molto probabilmente è un prodotto secondario della reazione, e si acidifica il liquido filtrato.

Per aggiunta dell'acido si sviluppa idrogeno solforato, ed acido azotidrico e precipita il tolil-tetrazol-mercaptano. Cristallizzata dall'alcool acquoso con un po' di carbone animale la sostanza si presenta in fini aghi che fondono a 150°-151°.

All'analisi ha dato:

Gr. 0,119 di sostanza svilupparono cc. 29,2 di N a 15° e 757 mm.

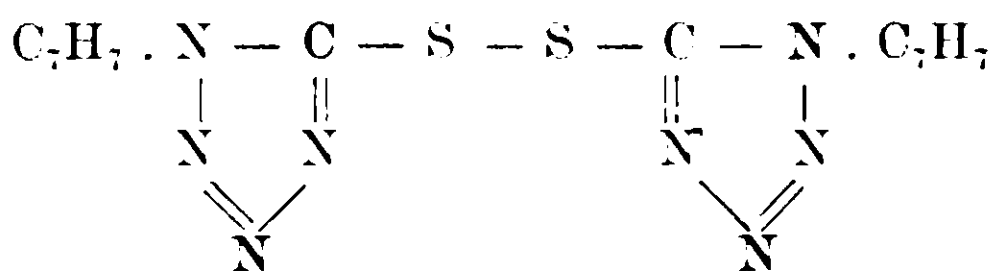
Calc. $C_8H_8SN_4$: N % 29,17; trovato: 28,59.

È solubile in alcool ed in etere, anidri. La solubilità in questi due solventi diminuisce notevolmente per aggiunta di poca acqua. È molto solubile a caldo in acido acetico e riprecipita inalterata anche dopo lunga ebollizione.

Il rendimento è circa il 60 % del teorico.

Sale sodico. — Si scioglie la sostanza in acqua, si neutralizza con idrato sodico e si concentra la soluzione a bagno maria. Quando il liquido è ridotto a piccolo volume si aggiunge dell'alcool. Lentamente col riposo precipita il sale sodico, il quale, disseccato in stufa a 120° diede all'analisi:

Calcolato per $C_8H_7SN_4Na$: Na % 10.75; trovato: Na % 10.37.

Disolfo-tolil-tetrazolo.

Ossidazione con percloruro di ferro. — Si scioglie il mercaptano in alcool, si aggiunge percloruro di ferro e si riscalda. Per aggiunta di acqua precipita il disolfuro che si purifica cristallizzandolo dall'alcool. Esso forma delle lamine lucenti che fondono con decomposizione a 166°-168°. È poco solubile in etere ed alcool, un po' più solubile in benzolo.

All'analisi ha dato:

Gr. 0,1032 diedero gr. 0,1910 di CO_2 e gr. 0,0431 di H_2O.

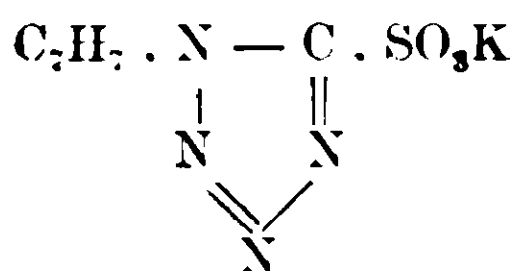
Gr. 0,0974 cc. 24,4 di N a 15° e 766 mm.

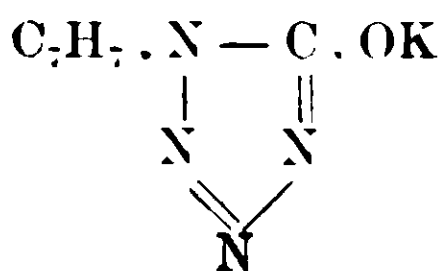
Calcolato per $C_{16}H_{14}S_2N_8$: C % 50,26, H % 4,00, N % 29,31.

Trovato: C % 50,47, H % 4,67, N % 29,35.

Se si ossida il mercaptano con permanganato potassico si ottengono altre sostanze. A freddo il gruppo —SH viene ossidato in solfossile —SO_3H. A caldo avviene l'ulteriore ossidazione in OH. Contemporaneamente il metile si ossida in carbossile.

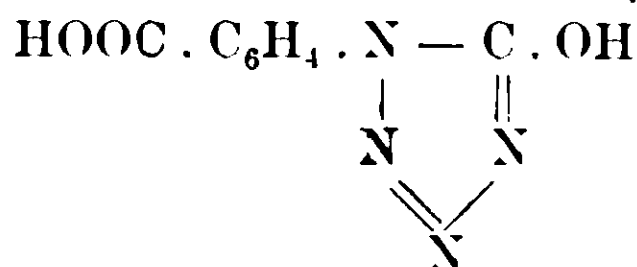
Sale potassico dell'acido para-tolil-tetrazol-solfonico.

$$
\begin{array}{c}
C_7H_7 \,.\, N - C \,.\, SO_3K \\
\quad | \qquad \| \\
\quad N \qquad N \\
\quad \diagdown \;\; \diagup \\
N
\end{array}
$$

Ossidazione con permanganato potassico a freddo. — Si sospende il tolil-tetrazol-mercaptano in acqua bollente e si aggiunge gradatamente una soluzione diluita di idrato potassico fino a che la sostanza si scioglie. Indi si raffredda la soluzione esternamente con ghiaccio e vi si fa gocciolare una soluzione di permanganato potassico al 3 °/₀ fino a che un piccolo saggio del liquido filtrato mostra la colorazione violetta. Si distrugge l'eccesso di permanganato con qualche goccia di alcool, si filtra ed il filtrato si evapora fino a secchezza. Il residuo è stato cristallizzato dall'alcool acquoso; ma per quante cristallizzazioni si siano fatte l'analisi ha dato una percentuale in potassio ed azoto superiore al calcolato. Evidentemente il prodotto principale dell'ossidazione è l'acido tolil-tetrazol-solfonico il quale è inquinato di piccole quantità di un'altra sostanza contenente una percentuale maggiore di potassio e di azoto. Questa seconda sostanza proviene senza dubbio dall'ulteriore ossidazione del gruppo solfonico in ossidrile e sarà probabilmente il sale potassico del tolil-ossitetrazolo:

$$
\begin{array}{c}
C_7H_7 \,.\, N - C \,.\, OK \\
\quad | \qquad \| \\
\quad N \qquad N \\
\quad \diagdown \;\; \diagup \\
N
\end{array}
$$

per cui si calcola: K °/₀ 18,20, N °/₀ 26,12; mentre per il sale sodico dell'acido solfonico si ha: K °/₀ 14,01, N °/₀ 20,14.

I numeri da me trovati si avvicinano molto a quelli calcolati per un acido solfonico $C_8H_7N_4 \,.\, SO_3K$. Trovato K °/₀ 15 e 15,20 N °/₀ 21,58 e 21,31.

Paracarbossifenil-ossitetrazolo.

$$
\begin{array}{c}
HOOC \,.\, C_6H_4 \,.\, N - C \,.\, OH \\
\qquad\qquad | \qquad \| \\
\qquad\qquad N \qquad N \\
\qquad\qquad \diagdown \;\; \diagup \\
\qquad\qquad N
\end{array}
$$

Ossidazione con permanganato a caldo. — L'ossidazione del tolil-tetrazol-mercaptano viene fatta come la precedente. Solamente in questo caso si opera a caldo. Completata l'ossidazione, si acidifica

il liquido. In questo modo precipita l'acido il quale viene purificato per cristallizzazione da molto acido acetico. La sostanza è insolubile nei comuni solventi. Nell'acido acetico all'ebollizione si scioglie nella proporzione di una parte in peso di sostanza e duecento parti di acido acetico. È stabile fino a 300° al di sopra di questa temperatura si va decomponendo gradatamente.

Gr. 0,0561 di sostanza svilupparono cc. 13 di N a 15° e 758 mm.

Calcolato per $C_8H_6O_3N_4$: N % 27,18 ; trovato : N % 27,04.

Sale di argento. — Si sospende l'acido in acqua e si aggiunge gradatamente ammoniaca fino a che si scioglie. Con nitrato di argento si precipita il sale corrispondente.

Gr. 0,3542 diedero gr. 0,1806 di argento.

Calc. per $C_8H_4O_3N_4Ag_2$: Ag % 51,42 ; trovato : 51.

Palermo — Istituto di chimica generale della R Università.

La radioattività dei minerali di Sardegna

Nota di L. FRANCESCONI.

In questo Istituto di Chimica Generale, in collaborazione con l'assistente Dr. Granata, con il laureando signor Nieddu ed altri studenti, per considerazioni di indole puramente scientifica si è cominciato da vario tempo un esame, dal punto di vista della radioattività, dei minerali di Sardegna; su qualcuno dei quali è possibile siansi fatti dei saggi ed a scopo pratico, ma non constami siasi fatta una ricerca sistematica e con mezzi adeguati.

Infatti nella tabella del Radium 1909, tra i minerali studiati sotto questo punto di vista non vi ha alcun minerale di Sardegna; nè in detto giornale, nè altrove ho trovato successivamente tracce di tale studio.

La ricerca invero richiede i mezzi di un Istituto ed un fine scientifico, per il quale i risultati, anche se negativi, possono essere interessanti, il chè non è per chi intende raggiungerne solo uno pratico.

Come è noto quest'Isola è singolarmente ricca delle più varie qualità di minerali di Pb, Zn, Sb, Cu, As, Fe, Ni, Co, Mn, Mo, Al, ecc... e le miniere attualmente sfruttate sono innumerevoli.

Noi abbiamo potuto raccogliere un rilevante numero di minerali di varia specie e molti della stessa specie da varie provenienze; dalle regioni del Sarrabus, dell'Iglesiente, della Nurra, del Sulcis ecc. e formato nell'Istituto una collezione dei tipi più importanti di Solfuri, Ossidi, Solfati, Fosfati, Carbonati. Silicati, Molibdati ecc. e che speriamo sempre più completare.

Pubblicheremo in seguito per esteso il risultato di queste indagini, ora per riserbarci quanto più è possibile il campo della ricerca, ci limitiamo ad enunciarne l'esecuzione ed inoltre che si è già riscontrata la Radioattività in diversi minerali di Piombo e di Rame e su questi si compiono ora le operazioni chimiche per isolare la parte attiva e riconoscerne la natura.

Oltre a ciò si estenderanno le nostre ricerche agli ambienti di miniera, il che di certo darà risultati interessanti, specialmente nelle miniere di Piombo. dell'elemento cioè che si ritiene prodotto dalla disintegrazione finale degli elementi radioattivi.

Ringrazio ben volentieri e vivamente coloro che da noi interpellati ci donarono od inviarono con gentile sollecitudine i campioni dei minerali richiesti e si offrirono in vario modo di aiutare o facilitare l'espletamento del nostro programma.

Con sentimento di grande soddisfazione rilevo infine che ora anche da noi, in Italia, e non solo da persone di elevata cultura, si comprende l'importanza, si tengono in considerazione e cercasi di favorire gli studi che si propongono di risolvere problemi scientifici; ciò vorrebbe dire che si è finalmente diffusa la convinzione che specialmente dalle ricerche le quali si compiono modestamente negli Istituti scientifici, il più sovente scaturiscono i benefici più importanti per il vivere sociale.

Cagliari — Istituto di Chim. gen. della R. Università.

Sulla Solanina Sodomaeum.

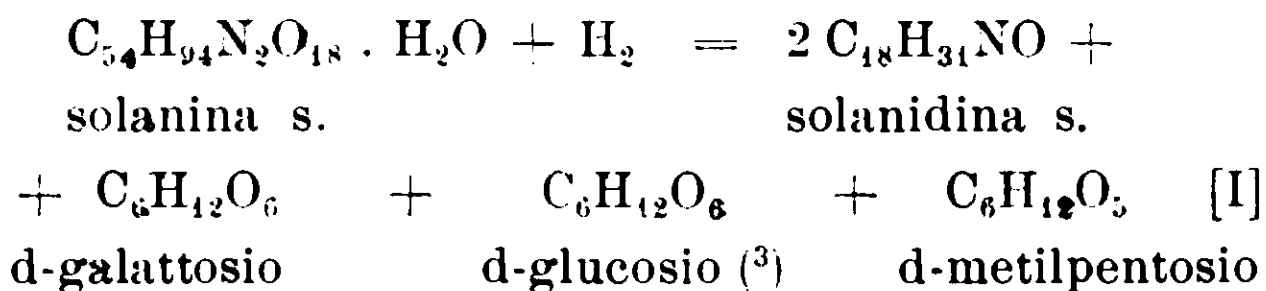
Nota VI di GIUSEPPE ODDO e MARCELLO CESARIS [1].

Purificazione della solanina s., separazione da essa di un idrocarburo $C_{18}H_{38}$.

Nella nostra memoria precedente (IV) abbiamo mostrato che la differenza piccola, ma non trascurabile, che si riscontrava per la solanina s. tra le percentuali d'idrogeno ottenute alle numerose analisi eseguite su prodotto disseccato a 105° ovvero a temperatura ordinaria nel vuoto sino a peso costante, e quella richiesta dalla formola $(C_{27}H_{47}NO_9)_2 . H_2O$ che ne ricavarono Oddo e Colombano (III, 527), veniva a sparire se la solanina si fa bollire per un certo numero di ore con soluzione di glucosio e poi si ritorna a cristallizzare, come al solito, dall'alcool alla concentrazione di circa 80 %. Mostrammo però che durante l'idrolisi non diminuisce la quantità degli zuccheri; perchè determinandoli nel loro insieme ne trovammo 47,85 e 47,62 %; mentre nell'equazione d'idrolisi alla quale eravamo pervenuti col nostro lavoro di analisi se ne calcola 48,6 %.

Non avendo allora altro materiale di ricerca a nostra disposizione e volendo coordinare i numerosi dati sperimentali nuovi che avevamo raccolto, ci limitammo a scrivere la detta equazione nel seguente modo (IV, 496 e 521) [2]:

$$\underset{\text{solanina s.}}{C_{54}H_{94}N_2O_{18} . H_2O} + H_2 = \underset{\text{solanidina s.}}{2\,C_{18}H_{31}NO} +$$

$$+ \underset{\text{d-galattosio}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{d-glucosio [3]}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{d-metilpentosio}}{C_6H_{12}O_5} \quad [I]$$

lasciando così impregiudicata la questione della provenienza di quei due atomi d'idrogeno e della natura del prodotto che si sarebbe otte-

(1) Le memorie precedenti, pubblicate tutte in questo Periodico sono: I, *35*, a, 28 (1905); II, *36*, a, 310; III, *36*, b, 522 (1906) (di G. Oddo e A. Colombano); IV, *41*, a, 910 (G. Oddo e M. Cesaris); e V, *41*, a, 534 (1911) (G. Oddo e parecchi discepoli). In questa e nelle successive memorie, per brevità, se ne faranno le citazioni indicando soltanto il numero d'ordine di pubblicazione di ciascuna di esse, che qui abbiamo dato, e la pagina nella quale il fatto a cui si accenna trovasi descritto.

(2) Per errore accidentale s'introdussero allora nel primo membro di questa equazione 1 mol. di H_2O in più e 2 at. di H in meno. Erano errori altrettanto appariscenti quanto innocui nello sviluppo di quel lavoro, che ora abbiamo corretto.

(3) Vedi memoria seguente.

nuto nel bollire la solanina con glucosio, per definirla in ulteriori ricerche.

Lo studio di tale questione forma lo scopo di questo lavoro.

Incominciammo col ripetere il trattamento della solanina con glucosio nelle condizioni allora usate. Per quanto, con le numerose cristallizzazioni subite e l'uniforme aspetto cristallino che presentava, il prodotto impiegato sembrasse del tutto puro, dopo questa ebollizione con glucosio la sua percentuale d'idrogeno aumentò in modo da corrispondere abbastanza a quella richiesta dalla formola integrale $C_{54}H_{98}N_2O_{18}$. H_2O. Tutto il resto del comportamento fisico e chimico era rimasto inalterato quello della solanina s.

In una seconda esperienza facemmo bollire della solanina s. (purificata sempre prima per ripetute cristallizzazioni dall'alcool acquoso) con la soluzione di glucosio per circa 20 ore; poscia lavammo bene con acqua e cristallizzammo più volte dall'alcool acquoso. Il prodotto ottenuto conservava pure tutti i caratteri descritti per la solanina s. e la parte zuccherina era nella quantità esattamente calcolata secondo l'equazione [I]. Quest'ultimo risultato, nel confermare gli altri analoghi precedenti, fa escludere che gli zuccheri provenienti dall'idrolisi potessero agire da riduttori sopra un ipotetico prodotto d'origine contenente due atomi d'idrogeno in meno. L'ebollizione con soluzione di zucchero ha dunque la virtù soltanto di facilitare la separazione delle impurezze costituite da sostanze meno idrogenate, le quali con le cristallizzazioni dell'alcool non s'eliminano o troppo lentamente.

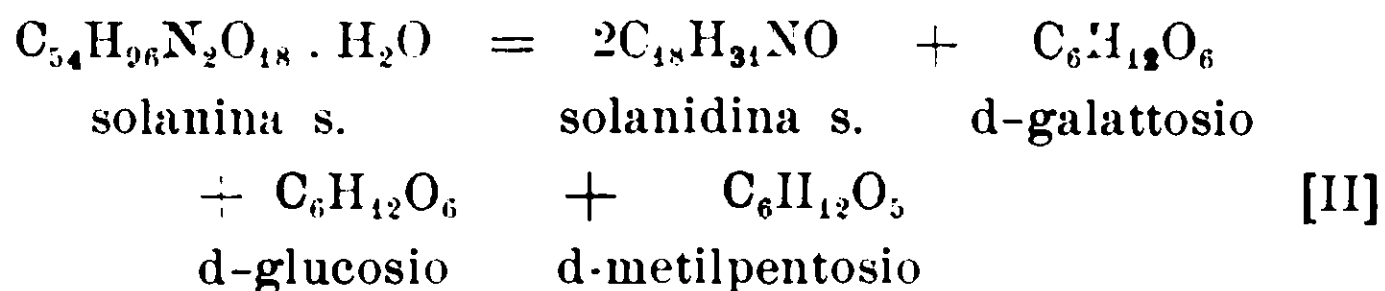
Abbiamo cercato di separare queste impurezze; perciò abbiamo fatto bollire la solanina s., in precedenza sempre visibilmente bene purificata dall'alcool diluito, con solventi nei quali è quasi insolubile o poco, cioè etere e benzina. Riuscimmo infatti ad ottenere da gr. 30 di solanina s. gr. 0,5 di un nuovo prodotto, che purificato fuse a 58-60°. Però all'analisi, contrariamente alla nostra aspettativa, risultò più ricco d'idrogeno della solanina s., perchè ne conteneva 15,24 %. E' un idrocarburo saturo, la cui composizione centesimale corrisponde alla formola $C_{18}H_{38}$, cioè all'ottodecane che fornirebbe la solanidina s. se vi si togliesse l'azoto e se ne aprissero tutti i nuclei.

La natura di quest'impurezza mostra le gravi difficoltà cui si va incontro nel lavorare in questo campo. Difatti i ripetuti trattamenti con acido solforico e riprecipitazione con alcali, a cui era stata sottoposta la base durante la purificazione, non erano valsi a liberarla

da questo idrocarburo, il quale evidentemente nelle soluzioni acide passa attraverso i filtri allo stato colloidale, facilmente assunto da queste sostanze. Per la medesima ragione non si era riusciti a separarlo con le ripetute cristallizzazioni dall'alcool, pur trovandosi mescolato con la base in piccola quantità.

La solanina dopo questo trattamento, purificata ulteriormente, sempre per cristallizzazioni dall'alcool acquoso, diede anch'essa all'analisi le percentuali di C e H richieste dalla formula integrale $C_{54}H_{96}N_2O_{18} . H_2O$.

Avendo così dimostrato, in tutti i modi, l'esattezza di questa formola, l'equazione d'idrolisi risulta così definita:

$$\underset{\text{solanina s.}}{C_{54}H_{96}N_2O_{18} . H_2O} = \underset{\text{solanidina s.}}{2C_{18}H_{31}NO} + \underset{\text{d-galattosio}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{d-glucosio}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{d-metilpentosio}}{C_6H_{12}O_5} \qquad [II]$$

Durante queste esperienze c'era sorto il dubbio che il difetto d'idrogeno riscontrato nelle precedenti ricerche fosse dovuto, almeno in buona parte, a facile carbonatazione della base ed eventualmente anche a parziale ossidazione nella sua giacenza all'aria. Operando con prodotto purificato nel modo ora esposto trovammo che effettivamente una certa quantità d'anidride carbonica a poco a poco viene assorbita e fa aumentare un po' la percentuale di carbonio; resta invece sensibilmente inalterata quella d'idrogeno. In queste ricerche quindi appena la base o i suoi derivati basici sono stati messi in libertà dalle soluzioni acide, in cui si trovano, è bene, durante la purificazione, tenerli a riparo dell'azione dell'aria.

La causa di quel piccolo difetto d'idrogeno che prima si notava va ancora ricercata in quanto esporremo appresso (memoria VIII) sulla costituzione di questo alcaloide glucoside e sulle difficoltà che ne derivano di ottenerlo assolutamente puro da noi ora superate.

La nuova formola della solanina s. che proponiamo differisce da quella precedente data da Oddo e Colombano soltanto di due atomi d'idrogeno; e di quattro da quella adottata nella nostra memoria precedente. La piccola differenza di 2 o di 4 unità rispetto ad un peso molecolare della solanina s., che allo stato anidro è di 1060,7, non influisce per nulla nel calcolo delle percentuali dei sali che abbiamo descritti, come mostreremo nella parte sperimentale.

Nel corso di queste ricerche abbiamo potuto assodare inoltre un fatto, che da principio aveva contribuito non poco ad aumentare le difficoltà di studio di questa base così complessa; ed è che la solanina s. può cristallizzare con una ovvero con due molecole di acqua, per piccole diversità di condizioni, non definibili. Basta spesso che l'alcool usato per discioglierla sia poco più o poco meno diluito. Vedremo nella detta memoria VIII che anzichè come acqua di cristallizzazione bisogna considerarla come acqua di costituzione, che va cioè a trasformare, secondo i casi, uno o tutti e due gli atomi di azoto basico della molecola in idrato di ammonio.

PARTE SPERIMENTALE

I

Purificazione della solanina s. per mezzo del glucosio.

a) La solanina s. usata in queste esperienze era stata prima da noi purificata apparentemente bene col processo descritto (III, 523), cioè sciogliendola in soluzione diluita di acido solforico, riprecipitandola con idrato potassico e cristallizzandola ripetutamente da alcool acquoso. Era di aspetto uniforme e presentava all'analisi la mancanza d'idrogeno rispetto alla percentuale calcolata, di cui si è detto avanti.

In una prima ricerca venne fatta bollire per quattro ore con peso uguale di glucosio puro in soluzione alcoolica alquanto diluita. Il prodotto, liberato dal glucosio, venne purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool piuttosto diluito, ciò che richiede parecchio tempo e riesce poco agevole. Prima dell'analisi in questo ed in tutti casi seguenti fu disseccato o nel vuoto su potassa, ovvero a 105°, secondo l'indicazione che daremo ogni volta, e sempre sino a peso costante.

1. Sostanza disseccata nel vuoto gr. 0,1967 : CO_2 gr. 0,4729 e H_2O gr. 0,1564.

2. Sostanza disseccata nel vuoto gr. 0,0706, disseccata poi a 105° perdette in peso gr. 0,0242.

Calcolato per $C_{54}H_{96}N_2O_{18}2H_2O$: C 59,08 ; H 9,19 ; H_2O 3,28.

Trovato % C 59,33 ; H 8,91 ; H_2O 3,60.

Si era quindi ottenuta della solanina cristallizzata con due molecole di acqua, e con la quantità d'idrogeno nella molecola che si avvicinava molto a quella richiesta per H_{96}. Questi risultati furono confermati dalle analisi seguenti, eseguite sul medesimo prodotto disseccato a 105°.

1. Sostanza gr. 0,1890 : CO_2 gr. 0,4240 e H_2O gr. 0,1495.

2. Sostanza gr. 0,7189 : N cc. 16 a 15° e 760 mm. di Hg.

Calcolato per $C_{54}H_{96}N_2O_{18}$: C 61.09; H 9.12; N 2.64.

Trovato %: C 61.19; H 8.80; N 2.72.

b) Si fece bollire gr. 0.5 di solanina s., purificata da alcool acquoso, con peso uguale di glucosio puro per 4 ore, in soluzione alcoolica diluita. Questa venne poi portata con acqua al volume di cmc. 200.

Per il dosamento se ne impiegò una frazione, dopo aver separato il precipitato di solanidina, e si trattò con soluzione di liquore di Fehling titolata in modo che ad ogni 10 cmc. corrispondevano gr. 0,0490 di glucosio.

Mettendosi nelle stesse condizioni della titolazione del liquore, risultò in due determinazioni successive gr. 0,4920 e gr. 0,4950 di glucosio, quindi la quantità impiegata, rientrando le piccole differenze nei limiti degli errori sperimentali.

c) Un campione di solanina s. venne fatto bollire con soluzione di glucosio per circa 20 ore. Il prodotto venne purificato come nell'esperienza *a)* e disseccato nel vuoto.

All'analisi:

Sostanza gr. 0,1964 : CO_2 gr. 0,4325 e H_2O gr. 0.1634.

Sostanza gr. 0.5506 perdette a 105° gr. 0.0106.

Calcolato per $C_{54}H_{96}N_2O_{18}.H_2O$: C 60.07; H 9.15; H_2O 1.70.

Trovato % C 60.06; H 9.23; H_2O 1,92.

Accordo completo quindi tra trovato e calcolato.

Quantunque nelle purificazioni di questo prodotto si sia proceduto in modo uguale che in quello della esperienza *a)*, la solanina s. si ottenne sotto forma di monoidrato.

Gr. 0.5000 della solanina pura così ottenuta furono sottoposti all'idrolisi con cc. 25 di H_2SO_4 al 2 %, facendo bollire per ore 2 e mezza, ed operando per il resto nelle condizioni descritte nella Nota IV, p. 508, diluendo sino a cc. 100. Il titolo del liquore di Fehling impiegato era quello dell'esperienza *b)*, descritta poco avanti.

Nelle due determinazioni eseguite s'impiegarono per cc. 10 del liquore rispettivamente cc. 21,1 e 20,9 di soluto zuccherino, in media 21,0, corrispondente ad un contenuto totale di glucosio di gr. 0,2381, invece di gr. 0,2430, quantità teorica secondo l'equazione d'idrolisi [II].

La solanidina ottenuta, purificata per ripetute cristallizzazioni da etere di petrolio, si presentò come al solito cristallizzata in aghi prismatici p. f. 198-200°.

II.

Estrazione d'un idrocarburo saturo $C_{18}H_{38}$ dalla solanina s. purificata dall'alcool acquoso.

Si fece bollire a ricadere per qualche tempo in presenza prima di benzolo e poi di etere anidri la solanina s. già purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool acquoso, e si filtrò a caldo, lavando il residuo sul filtro col medesimo solvente. Dalle soluzioni filtrate si eliminò completamente il solvente per distillazione ed evaporazione.

I liquidi etereo e benzolico fornirono un piccolo residuo d'aspetto cristallino. Il prodotto nei due casi si dimostrò identico, avendo lo stesso punto di fusione. Perciò si riunirono le due porzioni e si sottopose tutto a cristallizzazioni dall'alcool concentrato, o anche assoluto, nel quale è solubile a caldo, ma non molto.

Col raffreddamento si separa sotto forma di aghetti minuti bianchi soffici, il cui punto di fusione dopo tre cristallizzazioni è 58-60° senza decomposizione, e non aumenta più. Il prodotto secco ha lieve lucentezza grassa; compresso assume l'aspetto di sostanza cerea o paraffinica. Non contiene azoto, in soluzione cloroformica non fissa bromo, non si scioglie nè negli acidi diluiti nè negli alcali.

Partendo da gr. 30 di solanina si ricavarono circa gr. 0,5 di prodotto greggio, che dopo la purificazione si ridussero a gr. 0,3. Se ne fece l'analisi.

Sostanza gr. 0,1712: CO_2 gr. 0,5323 e H_2O gr. 0,2330.

Calcolato per $C_{18}H_{38}$: C 84,93; H 15,07.

Trovato % C 84,80 H 15,24.

I risultati quindi corrispondono a quelli d'un idrocarburo saturo alifatico proveniente dalla solanina nella quale, oltre ad eliminarsi l'azoto, si siano aperti tutti i nuclei, come si era detto avanti.

Degli idrocarburi aventi quella formola è conosciuto soltanto il normale, che fonde a 28°.

La piccola quantità che ne abbiamo ottenuta finora non ci ha permesso di determinarne il peso molecolare. La solanina, separata da questo idrocarburo che l'accompagnava mediante il trattamento descritto, venne purificata, come d'ordinario, per ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito, dopo esserci assicurati della sua completa solubilità in acido solforico diluito. Dopo numerose cristallizzazioni si ottenne perfettamente bianca, cristallizzata uniformemente in rosette di aghi ben visibili. Su di essa vennero eseguite nuovamente le analisi, dopo averla disseccata nel vuoto.

Sostanza gr. 0,1683: CO_2 gr. 0,3657 e H_2O e gr. 0,1336.

Sostanza gr. 0,8052 riscaldata a 105° perdette di peso gr. 0,0301.

Calcolato per $C_{54}H_{96}N_2O_{18} . 2H_2O$: C 59,08 ; H 9,19 ; H_2O 3,28.

Trovato %: C 59,26 ; H 8,88 ; H_2O 3,73.

Sostanza disseccata a 105° gr. 0,1859 fornì gr. 0,4128 di CO_2 e gr. 0,1468 di H_2O.

Calcolato per $C_{54}H_{96}N_2O_{18}$: C 61,09 ; H 9,12.

Trovato %: C 61,13 ; H 8,93.

La solanina usata in queste esperienze era stata preparata da noi in laboratorio.

Da un campione di solanina s. che ci era stata preparata dalla Casa Erba di Milano, nel trattamento con etere e con benzina si estrasse pure piccola quantità di prodotto, non però costituito da una sostanza sola come nel caso precedente. Si è potuto frazionare per mezzo dall'alcool e si è ottenuto oltre all'idrocarburo sudetto, identificato ai suoi caratteri cristallografici ed al p. f., (per quanto sia rimasto sempre un po' colorato in rossastro) una seconda sostanza bianca, azotata, che fonde a circa 300°, ma in quantità così esigua che non fu possibile completarne la purificazione e sottoporla all'analisi.

III.

Azione sulla solanina s. dell'anidride carbonica dell'aria.

Una certa quantità di solanina, purificata in precedenza col metodo ora descritto dell'ebollizione con glucosio, venne disciolta in

acido solforico diluito e riprecipitata con idrato alcalino. Il precipitato raccolto su filtro e spremuto tra carta, venne cristallizzato più volte dall'alcool diluito sino a completa purezza, poscia lasciato all'aria, a riparo della polvere.

Quando fu secco venne polverizzato e lasciato ancora all'aria, rimescolando di frequente.

Trascorsi circa venti giorni il prodotto venne di nuovo cristallizzato due volte dall'alcool, indi essiccato nel vuoto sino a peso costante ed analizzato.

Sostanza gr. 0,2105 : CO_2 gr. 0,4669 e H_2O gr. 0,1698.

	Trovato %₀	Calcolato per	
		$C_{54}H_{96}N_2O_{18} . H_2O$	$C_{54}H_{96}N_2O_{18} . 2H_2O$
C	60,49	60,07	59,08
H	9,03	9,15	9,19

Come si vede è avvenuto solo un piccolo aumento nella percentuale del carbonio, che indica la carbonatazione parziale subita dalla base, che perciò bisogna evitare. Tuttavia se la permanenza all'aria è di breve durata (sino ad uno o anche due giorni) la carbonatazione che interviene non è tale da influire in modo sensibile sui risultati d'analisi. Difatti un campione di solanina, purificata dall'alcool diluito, venne trattato a caldo successivamente con benzina ed etere nel modo descritto, poscia disciolto in acido solforico diluito, riprecipitato con alcali, ben lavato rapidamente e diviso in due frazioni. La prima A) si continuò a purificare sempre a riparo dall'aria; e l'altra B) invece in presenza di essa. Dopo essiccamento nel vuoto sino a peso costante all'analisi diedero i medesimi risultati. Difatti:

I. Frazione A. Sostanza gr. 0,1904: CO_2 gr. 0.4132 e H_2O gr. 0,1543.

II. Frazione B. Sostanza gr. 0,1826: CO_2 gr. 0,3953 e H_2O gr. 0,1465.

Tovato %: I. C 59,20, H 9,06; II. C 59,05, H 8,97.

IV.

Sali della solanina s.

Crediamo bene riportare nel seguente elenco sotto la nuova formola $C_{54}H_{96}N_2O_{18}$, oramai definitiva, affinchè siano riportati così in letteratura, tutti i sali che avevamo finora preparato e studiato con

le percentuali di analisi che ne trovammo e quelle calcolate con la nuova formola, rimaste quali erano prima.

Sali	Trovato %	Calcolato per
Neutri:		
1. Cloridrato	Cl (O., Col.) 5,93; (O., Ces.) 6,01	$C_{54}H_{96}N_2O_{18}$. 2 HCl : Cl 6.26
2. Solfato	H_2SO_4 8,65	$C_{54}H_{96}N_2O_{18}.H_2SO_4$:$H_2SO_4$ 8,46
3. Ortonitrobenz.	N 3,59 (media) H_2O 9,03	$C_{54}H_{96}N_2O_{18}2C_6H_4NO_2CO_2H$: N 3,64, H_2O 9.37
4. Picrato	N 7,56 (media)	$C_{54}H_{96}N_2O_{18}.2C_6H_2(NO_2)_3OH$: N. 7,38.
Basici:		
1. Cloridrato	Cl 3.71	$C_{54}H_{96}N_2O_{18}$.HCl: Cl 3.24
2. Bromidrato	Br. 8.58 (media)	$C_{54}H_{96}N_2O_{18}$. HBr: Br 7,01
3. Solfato	H_2SO_4. 5,17	$(C_{54}H_{96}N_2O_{18}$. H_2SO_4: H_2SO_4 4,42.

V.

Processo di estrazione e purificazione della solanina s.

Nel terminare questa Nota crediamo bene riepilogare tutte le indicazioni che abbiamo date sulla estrazione e purificazione della solanina s., facendo scelta di quelle che conducono più rapidamente allo scopo.

Il processo migliore d'estrazione per rapidità ed economia di tempo e materiale resta sempre quello all'acido solforico in soluzione a 2,5 %, descritto da Oddo e Colombano (II, 310).

Se esso si vuole compire in misura un po' notevole, con un quintale o più di bacche, conviene introdurvi la tecnica della preparazione del mosto d'uva per facilitare notevolmente il compito. A questo scopo si fa la mescolanza delle bacche di solanum sodomaeum, ben peste, con la sudetta soluzione di acido solforico (sino a ricoprirle) dentro un tino di legno da cantiniere, che si dispone in posizione un po' inclinata verso un cannello di uscita del liquido situato sulla parete in continuazione del fondo, che si possa chiudere facilmente.

Riesce così facile rimescolare di tempo in tempo la massa, come ivi è detto, per mezzo d'un bastone o spatola di legno.

Trascorse le 24 ore di contatto si appende al disotto del cannello un cesto di vimini, di canna o anche di rete di filo di ferro, a maglie così strette da trattenere non solo qualche bacca che passa assieme col liquido, ma anche i semi ed i fiocchi di polpa che sono in sospensione. Man mano che il liquido passa, quando la corrente tende ad arrestarsi, le bacche del tino vengono disposte a tasello, e pigiate come si usa per le bucce e i grappoli d'uva pesta: e quando nulla più cedono a questa pressione blanda, si spremono al torchio.

Tutto il liquido ottenuto viene raccolto nel tino. già sgombro, e defecato per aggiunta di soluzione concentrata di acetato di piombo, finchè non si forma più precipitato [1]. Quando questo si è deposto, si toglie l'eccesso di acetato di piombo con soluzione concentrata di solfato sodico in piccolo eccesso; e, dopo una notte di sedimentazione, si sifona la soluzione soprastante limpida, e si fa passare attraverso filtro di lana e anche di carta ; ciò avviene allora rapidamente.

La melma piombica si fa uscire con lentezza per il cannello del tino, aperto solo da una parte, facendola scorrere sempre all'uscita attraverso il cesto a maglie strette prima di portarla ai filtri di lana.

Il liquido limpido così ottenuto, raccolto di nuovo nel tino sgombro, vien reso fortemente alcalino con soluzione concentrata d'idrato sodico sino a precipitazione completa; e la base voluminosa e colloidale separatasi. raccolta su filtro di lana, lavata bene con acqua e diseccata, viene polverizzata e fatta bollire per 4 a 6 ore prima con benzina e poi con etere anidro o viceversa, che asportano i prodotti di cui abbiamo parlato avanti. La base, che è insolubile in questi solventi, viene disciolta in soluzione diluita di acido solforico, filtrata e riprecipitata con idrato sodico esente di carbonato.

Questo trattamento conviene ripeterlo due o tre volte. Il prodotto ultimo, lavato bene con acqua, si cristallizza ripetutamente da alcool acquoso, operando nel modo più volte descritto, cioè di discioglierlo all'ebollizione in alcool ordinario e aggiungere acqua alla soluzione sino ad incipiente precipitazione. Si fa poi bollire di nuovo e si filtra attraverso filtro di carta riscaldata a bagno d'acqua bol-

(1) Esperienze apposite ci dimostrarono che il precipitato piombico non trascina quantità apprezzabili di solanina.

lente. Nelle prime cristallizzazioni conviene decolorare le soluzioni per mezzo del carbone animale. E' necessario inoltre evitare quanto più si può l'esposizione della base all'aria, per evitare che si carbonati. Perciò dopo averla cristallizzata, appena raccolta e lavata con alcool acquoso, conviene spremerla rapidamente tra carta e metterla a disseccare nel vuoto su acido solforico e paraffina.

Operando in queste condizioni. l'ebollizione con glucosio, che abbiamo descritto avanti, non si rende sempre necessaria per ottenere prodotto del tutto puro. Ma la garanzia non può venire che dall'analisi centesimale; poichè non ne danno abbastanza nè il comportamento al calore, con la mancanza di un punto netto di fusione. nè l'aspetto cristallino, come si è venuto dimostrando nel corso di tutte queste memorie.

Pavia — Istituto di Chimica generale dell'Università, maggio 1914.

Sulla solanina s.

Nota VII di GIUSEPPE ODDO e MARCELLO CESARIS [1].

Identificazione del secondo esoso proveniente dall'idrolisi.

Nella Nota IV, da noi pubblicata tre anni addietro, dimostrammo con numerose ricerche (p. 508-524) che la solanina s. per idrolisi tornisce, oltre a due molecole di una solanidina propria $C_{18}H_{31}NO$, tre zuccheri aldeidici. riconosciuti due come esosi ed uno come metilpentosio.

Dei due esosi riuscimmo a caratterizzare definitivamente in vari modi il d-galattosio, e potemmo anche isolarlo allo stato puro. Intorno all'altro esoso l'impiego della fenilidrazina e la cristallizzazione frazionata con solventi diversi ci aveva permesso di separarlo dalla miscela zuccherina come osazone, cristallizzato, col p. f. 205-210°. Questo dato e tutti gli altri caratteri che presentava erano in buono accordo con quelli dell'osazone del d-glucosio. Differivano solo nel valore del potere rotatorio che, pur essendo in ambidue del medesimo

[1] Vedasi per la serie dei lavori ed il modo che usiamo di citarli nel testo l'annotazione (1) della memoria precedente.

segno, era stato trovato $\alpha_D = -0^0,44'$ per l'osazone proveniente dalla solanina s., mentre Neuberg nelle medesime condizioni per il d-glucosoosazone aveva ottenuto $\alpha_D = -1^0,30'$.

Disponendo di nuovo materiale proveniente dall'idrolisi d'una certa quantità di solanina s., vennero riprese le ricerche per identificare con sicurezza questo osazone e per esso lo zucchero che lo fornisce; ed a tale scopo si cercò di definire esattamente la questione del potere rotatorio e di ottenerne dei derivati che servissero meglio a caratterizzarlo.

I. — *Potere rotatorio.*

Per questo e per tutti gli altri scopi successivi si cercò in primo luogo di preparare dell'osazone a p. f. 205-210^0 che offrisse tutte le garanzie di purezza.

Come descrivemmo nella memoria sudetta, questo osazone costituisce la porzione meno facilmente solubile nell'alcool concentrato che si adopera nel frazionamento della miscela di osazoni; perciò si riesce bene ad isolarlo.

La purificazione completa invece è penosa. Per conseguirla da principio si tratta la massa con poco alcool, riscaldando; il residuo separato per filtrazione si lava con alcool freddo ed in seguito si cristallizza dall'alcool alquanto diluito. Raccolto si lava ancora con alcool freddo. Nelle successive cristallizzazioni si procede sempre allo stesso modo, asportando da prima con poco alcool le porzioni più solubili di prodotto.

Ciò che si ottiene dopo diverse cristallizzazioni è un prodotto uniformemente cristallizzato in aghi, di colorito giallo limone intenso. raggruppati a ciuffi ed a fasci, che al microscopio si presentano del tutto simili a quelli dell'osazone preparato direttamente dal glucosio. Fonde tra 205-210^0, secondo la rapidità del riscaldamento. Mescolato con l'osazone del glucosio non dà abbassamento sensibile nel punto di fusione. Tuttavia il prodotto così ottenuto non è ancora puro per un esame polarimetrico; poichè oltre a fornire soluti piridico-alcoolici troppo intensamente colorati in confronto al glucosoosazone sintetico di confronto, presenta valori di α_D variabili, che tendono a crescere.

Un'ulteriore purificazione si ottiene facendone la soluzione concentrata in piridina, riprecipitandolo con alcool e ricristallizzandolo

poi dall'alcool alquanto diluito. Venne allora sottoposto all'esame polarimetrico, operando in confronto con del glucosoosazone preparato da d-glucosio puro. Prima di eseguire la determinazione si controllò al polarimetro la piridina impiegata, che si era purificata accuratamente, usando la piridina Kahlbaum e da ultimo si era resa anidra con potassa fusa. Le condizioni adottate furono sempre quelle indicate da Neuberg, che riportammo nell'altra memoria (p. 516), cioè si sciolsero gr. 0,200 d'osazone in un miscuglio di cc. 4 di piridina pura e cc. 6 d' alcool assoluto, operando in tubo da mm. 100 alla luce del sodio. I risultati furono i seguenti:

Correzione dell'apparecchio $+ 0^{\circ}12'$.

A. — Osazone preparato dal glucosio puro:

$\alpha_D = -1^{\circ},45'$; $-1^{\circ},28'$; $-1^{\circ},35'$; $-1^{\circ},32'$.

Media $\alpha_D = -1^{\circ},35'$; corretta $-1^{\circ},47'$.

B. — Osazone preparato dalla solanina s.:

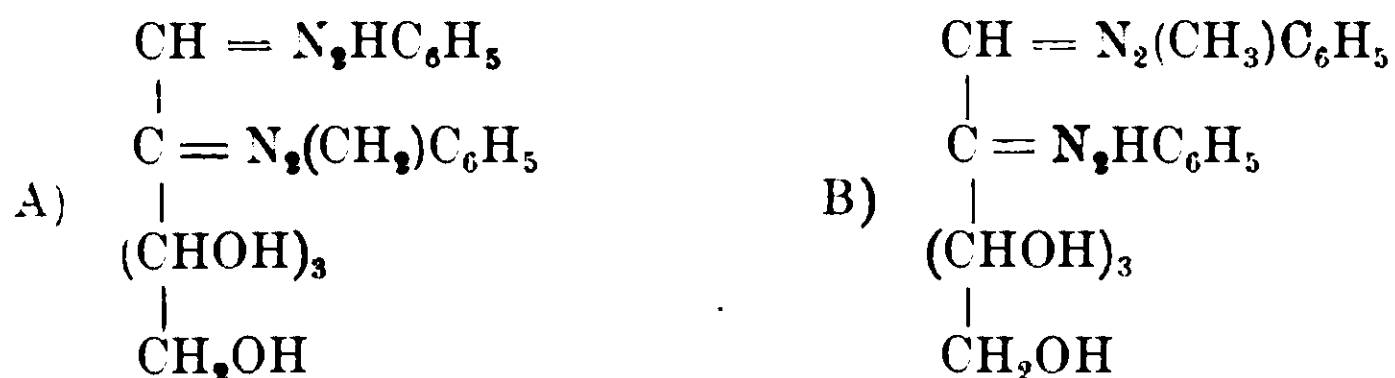
$\alpha_D = -1^{\circ},15'$; $-1^{\circ},35'$; $-1^{\circ},22'$; $-1^{\circ},35'$; $-1^{\circ},34'$; $-1^{\circ},44'$ $-1^{\circ},35'$; $-1^{\circ},25'$; $-1^{\circ},46'$.

Media $\alpha_D = -1^{\circ},33'$; corretta $-1^{\circ},45'$.

Quindi la coincidenza nel potere rotatorio dei due osazoni era stata raggiunta con la completa purificazione del prodotto.

II. — *Azione della metilfenilidrazina.*

Votocek e Vondrcek [1] facendo agire diverse idrazine aromatiche sugli aldo ovvero sui cheto-idrazoni degli esosi ne ottennero gli osazoni misti. Nell'azione di 2 mol. di acetato di metilfenilidrazina su 1 mol. di glucosofenilidrazone constatarono la formazione dei due osazoni misti isomeri A) e B):

$$A)\quad \begin{array}{l} CH = N_2HC_6H_5 \\ | \\ C = N_2(CH_3)C_6H_5 \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad\qquad B)\quad \begin{array}{l} CH = N_2(CH_3)C_6H_5 \\ | \\ C = N_2HC_6H_5 \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

separabili tra loro per cristallizzazione frazionata, dei quali il primo A) risulta da aghetti microscopici giallo chiari p. f. 192°, e l'altro B) da aggregati sferici microscopici, giallo aranciati, p. f. 205°.

(1) Berichte, *37*, 3848 (1904).

Impiegando degli osazoni poterono sostituire per azione dell'altra idrazina o ambidue i gruppi idrazinici, ovvero uno solo di essi. Nel caso del glucosofenilosazone, che c'interessa, facendovi agire su 1 mol. (gr. 3,5) un eccesso di metilfenilidrazina (gr. 12,2 = 10 mol.) con 10 mol. di ac. acetico, in soluzione in alcool diluito e riscaldando per 3 ore all'ebollizione a bagno maria, ottennero l'osazone misto B) p. f. 202°. In genere la reazione dipende dalla quantità d'idrazina impiegata.

Poichè questi osazoni misti cristallizzano facilmente, hanno punto di fusione netto e sono ben caratterizzabili, abbiamo veduto in questa reazione un mezzo adatto per giudicare se l'osazone della solanina in esame fosse identico col glucosofenilosazone.

Seguendo le indicazioni sudette, dgr. 6 del nostro osazone (1 mol.), purificato come si è detto, furono trattati con gr. 1,0 di ac. acetico (10 mol.), gr. 2,1 di metilfenilidrazina (10 mol.) e tanto alcool alquanto diluito sino ad ottenere a caldo soluzione completa. Si fece bollire a b. m. per ore 4 e mezza. Trascorso questo tempo, concentrando alquanto la soluzione, col raffreddamento si separò il nuovo prodotto in rosette cristalline, costituite da aghi ben visibili di colorito giallo pallido. Raccolto, venne lavato con alcool freddo, indi con etere e cristallizzato tre volte dall'alcool un po' diluito, lavando poi i cristalli sempre con etere. Così purificato fuse a 192°, e ritornando a cristallizzarlo questo p. f. non aumentò ulteriormente. Le acque madri di tutte le cristallizzazioni riunite e concentrate diedero altra quantità di prodotto p. f. 192°. Queste seconde acque madri vennero evaporate quasi a secco ed il residuo versato in acqua. Il precipitato giallo bruno, che si separò, raccolto, disseccato su carta bibula e cristallizzato dall'alcool fornì ancora piccola quantità del medesimo prodotto.

Solo concentrando queste ultime acque si ricavarono pochi granelli giallo bruni, che presentarono il p. f. 198-199°.

Il prodotto ottenuto in grande prevalenza conteneva l'azoto richiesto per l'osazone misto. Sostanza gr. 0,2053 : N cc. 27,3 a 16° e 754 mm. di Hg.

Trovato %: N 15,31; calcolato per $C_{19}H_{24}O_4N_4$: 15,05.

Il punto di fusione 192° e tutti i caratteri coincidevano con quelli dell'osazone misto A) indicato avanti, ottenuto dall'azione della metilfenilidrazina sul glucosofenilidrazone. La dimostrazione di cui an-

davamo in cerca dell'identità del nostro osazone col glucosofenilo-sazone veniva raggiunta auche in questa ricerca.

Il nostro risultato tuttavia differiva da quello di Votocek e Vondracek. In condizioni analoghe essi avevano ottenuto esclusivamente l'osazone misto B), come abbiamo detto avanti.

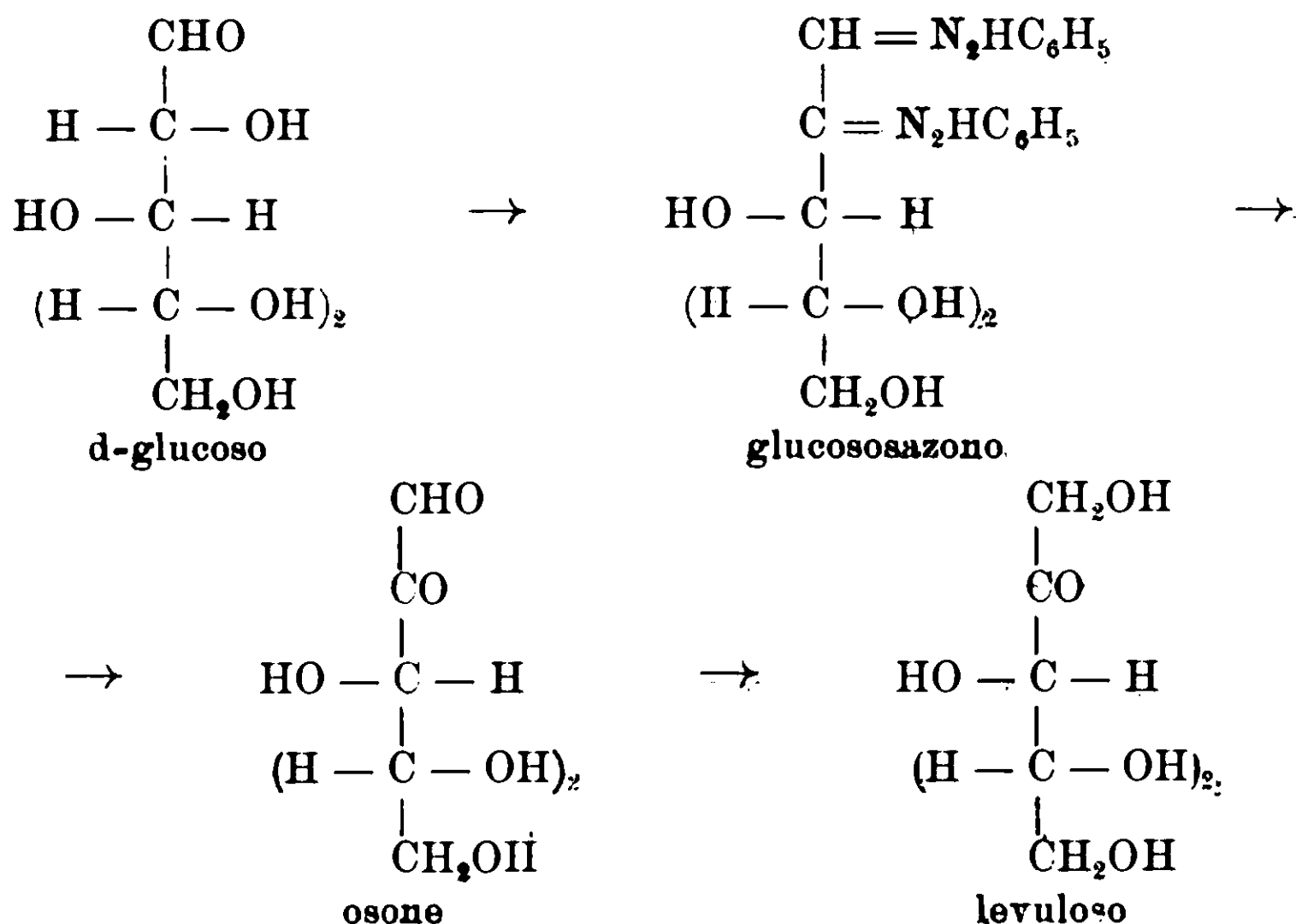
A levare ogni dubbio abbiamo ripetuto l'esperienza nelle nostre condizioni, impiegando osazone preparato dal glucosio puro. Anche in questo caso dopo ore 4 e mezza di riscaldamento ottenemmo prodotto giallo chiaro, che cristallizzò in aghetti ben visibili, p. f. 192°, identici a quelli precedenti. La prova di miscibilità dei due prodotti non diede abbassamento degno di nota. Qui pure solo dalle ultime acque madri concentrate ricavammo piccola quantità dell'altro isomero p. f. 202°.

Siccome la diversità più appariscente del nostro procedimento rispetto a quello di Votocek e Vondracek era l'aver riscaldato ore 4 e mezza invece di 3, ripetemmo l'esperienza con le medesime quantità di sostanze dell'esperienza 2ª, usando anche ora il glucosofenilosazone sintetico e riscaldando soltanto per 3 ore: ottenemmo i medesimi risultati.

III. — *Trasformazione in levulosio.*

Disponendo ancora d'una certa quantità di questo osazone p. f. 205-210°, si cercò di ricavarne del levulosio, passando attraverso l'osone. Com'è noto, questa via permette di arrivare da un aldoso ad un chetoso, e nel caso nostro perciò dal d-glucosio al levulosio:

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ (H-C-OH)_2 \\ | \\ CH_2OH \\ \text{d-glucoso} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH=N_2HC_6H_5 \\ | \\ C=N_2HC_6H_5 \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ (H-C-OH)_2 \\ | \\ CH_2OH \\ \text{glucosoosazone} \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} CHO \\ | \\ CO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ (H-C-OH)_2 \\ | \\ CH_2OH \\ \text{osone} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ (H-C-OH)_2 \\ | \\ CH_2OH \\ \text{levuloso} \end{array}$$

La preparazione dell'osone venne eseguita seguendo le indicazioni date da E. Fischer [1], cioè idrolizzando l'osazone in esame mediante l'acido cloridrico fumante e separandolo sotto forma di combinazione piombica. Siccome non si presta ad una identificazione, invece d'isolarlo pensammo di sottoporlo a riduzione nella soluzione acquosa nella quale si ottenne, mediante zinco ed acido acetico per trasformarlo in levulosio.

Quando la riduzione fu completa la soluzione filtrata diede con resorcina ed ac. cloridrico nettamente la reazione di Selivanoff [2], con la colorazione rossa caratteristica degli essachetosi.

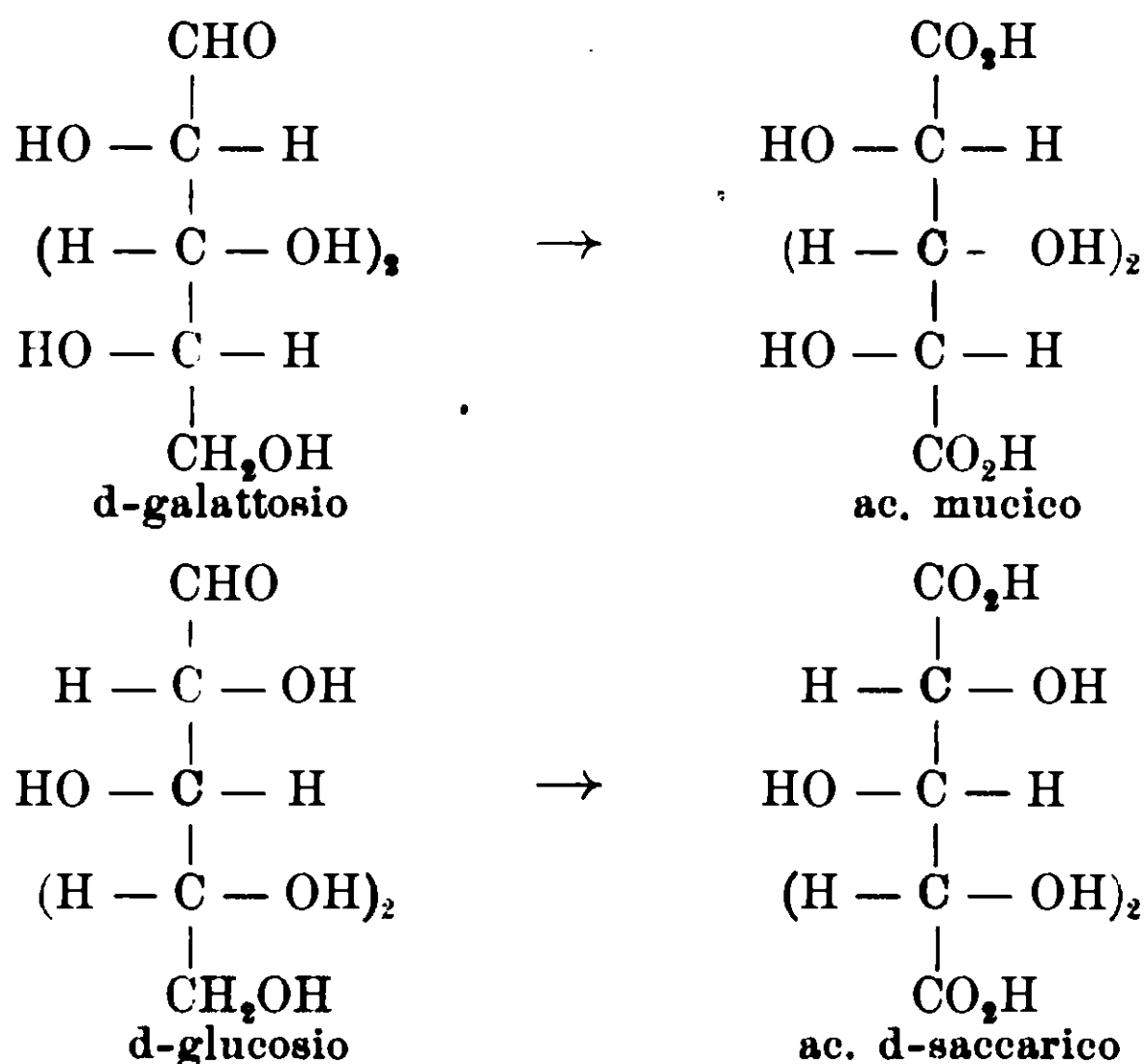
Si ebbe la riconferma d'essersi ottenuto il levulosio perchè trattando questa soluzione con acetato di fenilidrazina si riottenne l'osazone d'origine, col suo punto di fusione caratteristico.

IV. — *Formazione di acido saccarico nell'ossidazione degli zuccheri dell' idrolisi.*

Come ultima prova di conferma della presenza del glucosio tra i prodotti di scissione idrolitica della solanina venne ripresa l'ossidazione con acido nitrico diluito, nella speranza di riuscire a riconoscere la formazione anche dell'acido saccarico.

Nell'altra memoria ne avevamo ottenuto l'ac. mucico proveniente dal d-galattosio:

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ (H-C-OH)_2 \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \\ \text{d-galattosio} \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ (H-C-OH)_2 \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CO_2H \\ \text{ac. mucico} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ (H-C-OH)_2 \\ | \\ CH_2OH \\ \text{d-glucosio} \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ (H-C-OH)_2 \\ | \\ CO_2H \\ \text{ac. d-saccarico} \end{array}$$

(1) Ber., *23*, 2121 (1890).

(2) Ber., *20*, 181 (1887) e Tollens Handbuch d. Kohlenhydrate 3 Aufl., 248 (1914).

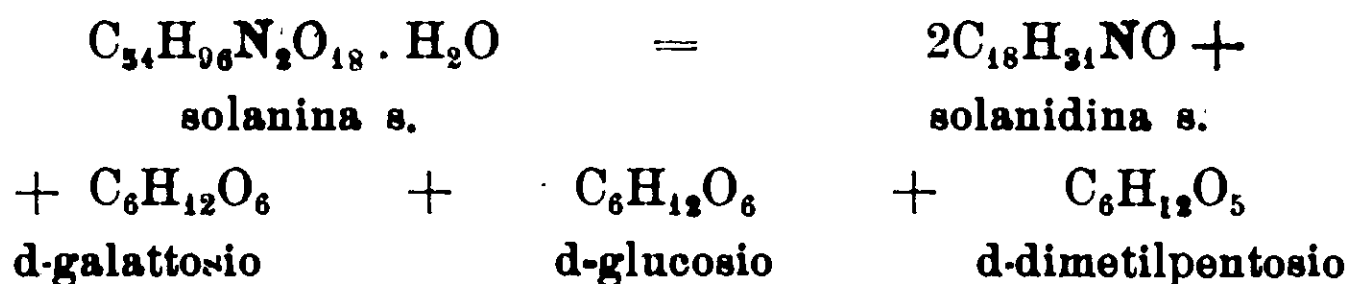
L'operazione venne ripetuta con una certa quantità di prodotto, impiegando anche ora acido nitrico di d. 1,15 e seguendo le indicazioni che abbiamo ivi date. Quando la reazione fu compiuta si evitò di spingere troppo la concentrazione del liquido per impedire una ulteriore ossidazione con perdita del prodotto di cui si andava incerca.

Separato dopo riposo di qualche giorno l'ac. mucico che si depose, trattammo a caldo il liquido filtrato con eccesso di carbonato potassico, indi acidificammo con acido acetico. Per riposo e raffreddamento sul fondo del recipiente si raccolse un deposito bianco minutamente cristallizzato, che al microscopio lasciava scorgere chiaramente gli aggruppamenti a rosette degli aghi appuntiti caratteristici del saccarato acido di potassio.

***

Concludendo, tutte queste ricerche ci hanno dimostrato concordemente che il secondo esoso proveniente dall'idrolisi della solanina s. è il d-glucosio o destroso. Dei termini contenuti nell'equazione d'idrolisi che abbiamo dato nella memoria precedente:

$$\underset{\text{solanina s.}}{C_{54}H_{96}N_2O_{18} \cdot H_2O} = \underset{\text{solanidina s.}}{2C_{18}H_{31}NO} +$$

$$+ \underset{\text{d-galattosio}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{d-glucosio}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{d-dimetilpentosio}}{C_6H_{12}O_5}$$

ci resta quindi ad identificare soltanto il metilpentosio. Ciò faremo in altro lavoro, quando ci saremo procurato nuovo materiale.

Pavia. — Istituto di Chimica Geaorale dell'Università, maggio, 1914.

Sull'imide dell'acido clorocanforico.

Nota di ANNA MANNESSIER.

In una memoria precedente [1], descrivendo col Prof. G. Oddo l'azione del pentasolfuro di fosforo sulla canferimide, ci eravamo riservati di occuparci anche di quella dei composti alogenati del fosforo sulla canferimide.

Pubblico ora alcuni risultati ottenuti in dette ricerche.

Facendo agire il pentacloruro di fosforo sulla canferimide, nelle condizioni che descriverò nella parte sperimentale, ho ottenuto facilmente e con buon rendimento una sostanza bianca cristallina, p. f. 292-293°, la cui formola grezza corrisponde a $C_{10}H_{14}O_2NCl$.

Questo corpo presenta ancora il comportamento delle imidi: si scioglie lentamente nei carbonati alcalini, ed invece molto facilmente negli idrati, e da queste soluzioni gli acidi lo riprecipitano inalterato. Rimane pure inalterato anche per prolungata ebollizione con gli alcali.

L'esistenza del suo idrogeno imidico analogamente a quanto già era noto per la canferimide [2] è confermata dalla formazione di sali, di N.alchil derivati e dell'acetilderivato, che descriverò nella parte sperimentale.

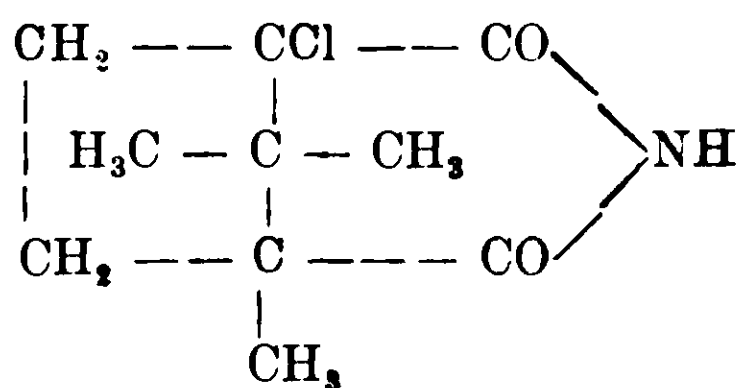
Quella del gruppo — CO — NH — CO — è dimostrata dal fatto che, analogamente pure alla canferimide, trattando il prodotto con pentasolfuro di fosforo si trasforma in una clorotiocanferimide $C_{10}H_{14}S_2NCl$, che descriverò nella Nota successiva.

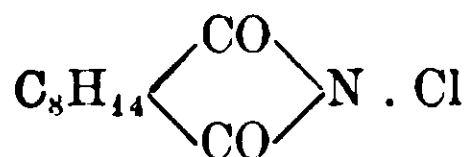
Riscaldato in tubo chiuso sino a 200° con ossicloruro di fosforo solo o assieme con pentacloruro di fosforo rimane inalterato.

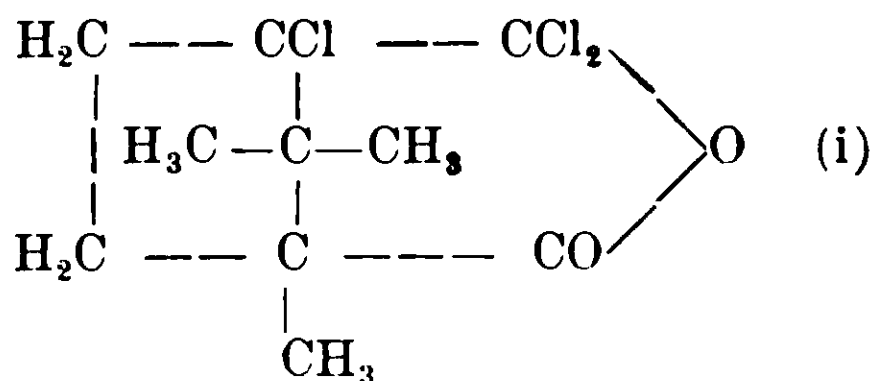
Il cloro nel nuovo prodotto è fortemente attaccato alla molecola, tanto che ha resistito ai tentativi fatti per sostituirlo o per asportarlo sia per azione degli idrati alcalini e delle basi aromatiche, come per mezzo della riduzione. Ciò induce a ritenere che esso occupi il posto dell'idrogeno metinico, e che la sostanza da me ottenuta si debba considerare come l'imide dell'acido clorocanforico, della formola di costituzione:

(1) Gazzetta Chimica Italiana, **1910**, **40**, I, **43**.

(2) Guareschi, Annali di Chimica e Farmacologia, **1887**, 5, **113**; Evans, Journ. Chem. Soc. **1910**, **97**, **2241**.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CCl - CO \\ \quad | \quad H_3C - C - CH_3 \quad \rangle NH \\ CH_2 - C - CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

In letteratura un'altra imide clorurata era conosciuta. Essa era stata ottenuta nel 1887 [1] da I. Guareschi facendo agire una soluzione concentrata d'ipoclorito calcico sopra la canferimide. Presenta caratteri del tutto diversi da quella da me preparata; difatti è un prodotto cristallizzato in piccoli prismi brillanti a p. f. 115,5°. L'autore le attribuì la formola:

$$C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N . Cl$$

E' noto poi che Marsh [2] facendo agire il pentacloruro di fosforo sull'acido canforico al disotto di 100° ottenne il cloruro dell'acido canforico, ed al disopra di 100° quello dell'acido clorocanforico:

$$\begin{array}{l} H_2C - CCl - CCl_2 \\ \quad | \quad H_3C - C - CH_3 \quad \rangle O \quad (i) \\ H_2C - C - CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

Il medesimo prodotto nel corso di queste mie ricerche ottenne Bredt [3] facendo agire nelle medesime condizioni il pentacloruro di fosforo sull'anidride canforica. In tutti e due casi, quindi il pentacloruro di fosforo agisce sostituendo sia un atomo di ossigeno che uno d'idrogeno.

È degno di nota che con la canferimide la sostituzione avviene soltanto nell'idrogeno. Nel medesimo lavoro Bredt facendo agire l'ammoniaca sul cloruro (I) sudetto ottenne un prodotto a p. f. 250°, che ritenne essere l'α-mononitrile dell'acido clorocauforico. Subito dopo J. Scheiber e M. Knothe [4] osservarono che tale so-

(1) L. c.
(2) Berichte, *23*, R. 229.
(3) Berichte, *45*, 1425 (1912).
(4) Berichte Deut. Chem. Gesell., 45, 1351 (1912)

stanza, riscaldata rapidamente, fondeva sotto 200°, poi ridiventava solida per fondere decomponendosi a 240-250°. Detti autori ne indussero che ciò avvenisse per trasformazione in un altro prodotto, che riuscirono ad isolare estraendolo con alcool. Il prodotto da loro ottenuto fonde con incipiente decomposizione. Si forma pure trattando il mononitrile dell'acido clorocanforico con acido cloridrico concentrato e caldo, cioè per trasposizione di detto nitrile in imide, già descritta da G. Oddo e G. Leonardi col mononitrile dell'ac. canforico che si trasforma in canferimide [1].

I caratteri che presenta il loro prodotto coincidono del tutto con quelli della imide clorurata da me ottenuta, eccetto la piccola differenza nel punto di fusione: invece di 280-290°, da me fu riscontrato di 292-293°, e va attribuita ad incompleta purezza del campione da loro usato. Il metodo che io descrivo in questa nota per preparare tale imide clorurata direttamente è senza dubbio preferibile, data anche la facilità della preparazione della canferimide, oltre che, come ho mostrato. conduce presto ad un prodotto puro.

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione dell'imide dell'acido clorocanforico.

Tre grammi di canferimide, accuratamente essiccata nel vuoto, vennero messi in tubo chiuso con gr. 7 di pentacloruro di fosforo e 40 cmc. di ligroina anidra, il tutto portato per quattro ore a 120-125°. Questa temperatura non deve essere oltrepassata, nè le quantità di sostanza devono essere maggiori di quelle indicate, altrimenti il prodotto della reazione appare carbonizzato, e il rendimento è cattivo. All'apertura dei tubo si nota una grande pressione, sviluppo abbondante di acido cloridrico e densi fumi bianchi d'odore terpenico.

Nel tubo poi il prodotto della reazione appare sotto forma di bei ciuffetti d'aghi setacei, in mezzo al liquido fortemente ingiallito.

I cristalli vengono separati per filtrazione, il filtrato versato goccia a goccia agitando nell'acqua fredda, nella quale si rapprende una sostanza gommosa, seconda porzione non indifferente, però più impura del prodotto della reazione. Separato tale prodotto gommoso le acque madri vengono allora trattate ripetutamente con etere —

[1] Gazz. chim. ital., *26*, I, 405.

l'etere distillato abbandona ancora come residuo qualche po' di prodotto.

Tanto i cristalli quanto il prodotto gommoso possono purificarsi per cristallizzazione dall'acqua bollente fino a p. f. costante 292°-293°.

Dubitando che i cristallini separatisi durante la reazione, fossero una sostanza più o meno clorurata di quella ricavata dal residuo gommoso, pensai essicare prima di tutto il prodotto grezzo nel vuoto per evitare l'azione dell'umidità e cristallizzarlo quindi da solventi anidri. Da quest'ultimi ottenni ancora dopo ripetute cristallizzazioni, la sostanza avente il punto di fusione 292°-93°, confermando così essere il prodotto solido della reazione uguale a quello in soluzione,

L'analisi della sostanza venne eseguita sopra una porzione purificata sciogliendola ripetutamente in idrato potassico e riprecipitandola con H_2SO_4 diluito, indi cristallizzandola dall'acqua ed alcool fino al noto punto di fusione. Il corpo che cede difficilmente le ultime tracce di solvente, venne essiccato portandolo alla temperatura di 115-120°, fino a peso costante.

L'analisi diede i seguenti risultati:

I. Sostanza gr. 0,2266 : CO_2 gr. 0,4607 : H_2O gr. 0,1397 ;

II. Sostanza gr. 0,2573 : AgCl gr. 0,1719.

	Trovato %		Calcolato per $C_{10}H_{14}O_2NCl$
	I.	II.	
C	55,42	—	55,66
H	6,84	—	6,54
Cl	—	16,51	16,44

L'imide dell'acido clorocanforico si presenta sotto forma di squamette bianche, madreperlacee, leggerissime se cristallizzate dall'acqua, in prismetti aghiformi se il solvente usato è alcool. É solubile difficilmente nell'acqua calda, facilmente nell'alcool anche a freddo, più difficilmente nel benzolo e nell'etere. La sua soluzione cloroformica non decolora l'acqua di bromo.

Come ho detto, ha carattere acido: si scioglie facilmente e completamente negli idrati alcalini e dalla soluzione così ottenuta si riprecipita inalterata l'imide per azione degli acidi e anche dell'anidride carbonica. Nei carbonati si scioglie meno facilmente, a differenza della canferimide che non si scioglie affatto e della ftalimide e succinimide che si sciolgono benissimo.

L'imide dell'acido clorocanforico è stabilissima. Sciolta in una soluzione concentrata di idrato potassico e lasciata a ricadere per 10 ore rimase inalterata. Rimase pure inalterata per azione dell'acetato di sodio e acido acetico all'ebollizione prolungata per 8 ore.

Non reagisce con l'anilina, con la piridina, con la chinolina, neppure in tubo chiuso portato alla temperatura di 250° per tre ore. Non si lascia ridurre nè con polvere di zinco ed acido acetico, nè con alcool e sodio, e neppure con ioduro di fosfonio e acido iodidrico.

Non si lascia maggiormente clorurare: infatti riscaldata in tubo chiuso per 5 ore a 120° con ossicloruro di fosforo, nel quale si scioglie quasi tutta a freddo, dà, dopo distillazione dell'ossicloruro, un residuo cristallino, che ripreso con benzolo anidro dimostra, dopo successive cristallizzazioni, essere il prodotto inalterato. Lo stesso risultato si ottiene sia ripetendo l'esperienza a 200°, sia aggiungendo del pentacloruro di fosforo e prolungando per sei ore l'azione del calore a 150°.

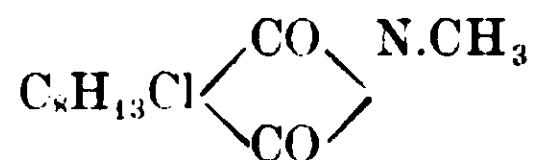
Sali metallici. — La clorocanferimide fornisce sali metallici, ma non si riesce ad ottenerli allo stato puro, perchè lavandoli in parte s'idrolizzano e perciò non danno risultati costanti d'analisi.

Il sale di argento è il meno solubile e decomponibile. Si può ottenere per doppia decomposizione del nitrato d' argento col sale sodico della imide, preparato in soluzione trattando un eccesso di essa con poca soda. Si presenta come un precipitato bianco caseoso che si altera poco alla luce.

Raccolto, lavato con alcool, ed essiccato nel vuoto, all' analisi gr. 0,1415 di sale diedero gr. 0,4717 di Ag. metallico.

Trovato % Ag. 33,33; Calcolato per $C_{10}H_{12}O_2NClAg$ 33,45.

Metilclorocanferimide.

$$C_8H_{13}Cl\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N.CH_3$$

Gr. 3 (1 mol.) dell'imide dell'acido clorocanforico, vengono sciolti in una soluzione alcoolica di KOH contenente gr. 1 di KOH (1 $^1/_2$ mol.), indi aggiunti di gr. 1,9 (1 mol.) di ioduro metile. Il tutto fu fatto ricadere per 2 ore, poi distillato allo scopo d' eliminare completa-

mente l'alcool. Si ottenne così un residuo cristallino bianco da cui si separò il metilderivato per mezzo di ripetute estrazioni con benzolo.

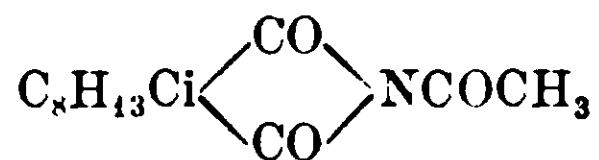
La soluzione benzenica filtrata, abbandonata ad evaporazione spontanea lascia un residuo bianco, che, per ripetute cristallizzazioni dallo stesso solvente, fornisce bei cristalli prismatici uniti a croce, talvolta molto lunghi, dal punto di fusione 146-47°.

Sostanza gr. 0,2610 : CO_2 gr. 0,5536, H_2O gr. 0,1567.

Trov. °/₀ C 57,48 H 6,73; Calc. per $C_{11}H_{16}O_2NCl$. C 57,48, H 7 OH.

Il composto è solubile in alcool, acetone, etere, etere acetico; meno solubile in etere di petrolio, in ligroina, in acqua a caldo. È insolubile negli alcali.

Acetil clorocanferimide

$$C_8H_{13}Cl\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NCOCH_3$$

Gr. 4 di clorocanferimide bene asciutta vennero trattati con gr. 7 di anidride acetica recentemente distillata, e piccola quantità di acetato sodico fuso, e messi a ricadere per quattro ore. Per raffreddamento si separa una massa cristallina, che venne separata dalla parte liquida per decantazione e lavata rapidamente a freddo con una soluzione al 10 °/₀ di carbonato sodico e poi con acqua. Altra porzione se ne ottiene dalla parte liquida versandola in acqua ed agitando.

Le varie porzioni del prodotto disseccato all'aria e riunite vennero cristallizzate dal benzolo a freddo, fino a che il corpo ottenuto presentava punto di fusione costante 160°.

L'acetilclorocanferimide si presenta sotto forma di finissimi aghetti incolori, soffici, leggerissimi. L'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2124: CO_2 gr. 0,4376: H_2O gr. 0,1232.

Trovato °/₀ C 56,18, H 6,50.

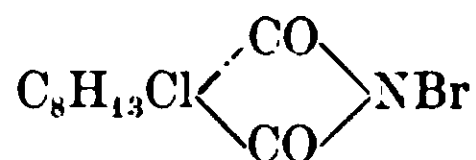
Calcolato per $C_{10}H_{13}ClO_2NCOCH_3$: C 55,89, H 6,27.

E' molto instabile: basta riscaldarne la soluzione in alcool, per procurarne la saponificazione, tanto da non riuscire con questo solvente ad ottenere la sostanza pura.

Per azione del cloruro di benzoile sulla soluzione alcalina della clorocanferimide non ottenni il benzoilderivato. Ho potuto prepararlo invece per mezzo de' composti organo magnesiaci come per la

tiocanferimide [1]. Cristallizza dal benzolo a freddo in begli aghetti, dotati d'un punto di fusione incerto (intorno a 200°), insolubile in acqua bollente, negli idrati e nei carbonati a freddo.

Bromoclorocanferimide

$$C_8H_{13}Cl\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NBr$$

Gr. 3 (1 mol.) dell'imide dell'acido clorocanforico vennero sciolti in una soluzione alcoolica di gr. 0,55 di NaOH (1 mol.) a freddo. Alla soluzione vennero aggiunti a poco a poco ed agitando fortemente gr. 2,2 di bromo (2 mol.) in 25 cmc. d'acqua, con che si ha un precipitato bianco, amorfo; il tutto fu agitato per 2 ore e lasciato a sè per 10. Il prodotto della reazione, facilmente decomponibile, viene separato per filtrazione lavato con benzolo, essiccato nel vuoto e, data la sua instabilità, cristallizzato dal benzolo freddo, donde si depone sotto forma di bellissimi ciuffetti, formati da cristallini aghiformi. Questi hanno il punto di fusione 172-74°.

L'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1860: CO_2 gr. 0,2772, H_2O gr. 0,0782.

Trov. %: C 40,64; H 4,71. Calc. per $C_{10}H_{13}O_2NCl$ Br.: C 40,74; H 4,46.

Pavia — Istituto di Chimica generale dell'Università.

Sull'imide clorotiocanforica.

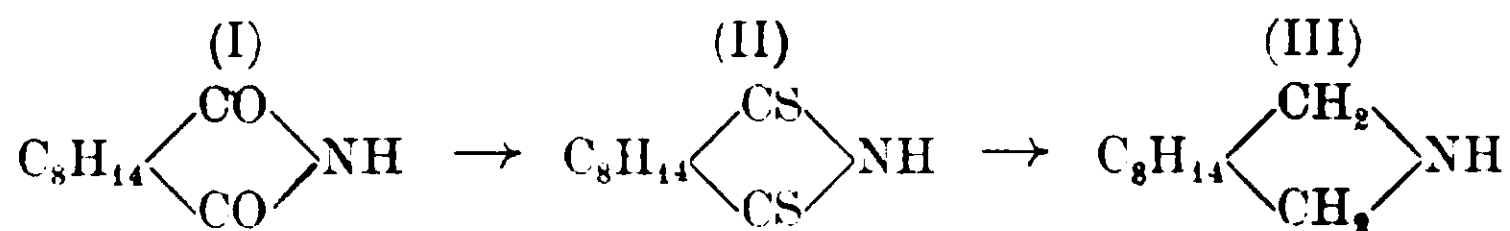
Nota di ANNA MANNESSIER.

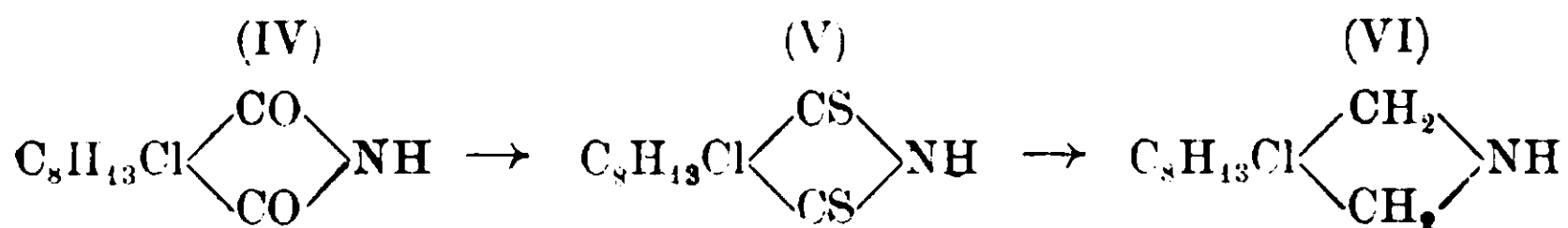
Nel 1909, il prof. G. Oddo e io [2] ci eravamo proposti di procedere alla riduzione dell'α-canfidone, per passare alla base, la canfidina.

Lo scopo fu rapidamente raggiunto avendo trovato che per azione del pentasolfuro di fosforo sulla canferimide (I) si forma una bella sostanza gialla, che si riesce facilmente a purificare, la quale all'analisi si dimostrò essere la tiocanferimide (II) sino allora non conosciuta. Questa a differenza dei canfidoni si riduce facilmente con alcool e sodio in canfidina (III):

[1] Gazz. Chim. ital. 1910, 40, 1, 4.

[2] Gazzetta Chimica Italiana, 40, I, 43 (1910).

$$\underset{\text{(I)}}{C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH} \rightarrow \underset{\text{(II)}}{C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CS\\CS\end{matrix}\right\rangle NH} \rightarrow \underset{\text{(III)}}{C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle NH}$$

Ho voluto ricercare ora se anche la clorocanferimide (IV), da me descritta nella nota precedente, desse origine a tale elegante reazione, con la formazione della corrispondente imide clorotiocanforica (V) e clorocanfidina:

$$\underset{\text{(IV)}}{C_8H_{13}Cl\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH} \rightarrow \underset{\text{(V)}}{C_8H_{13}Cl\left\langle\begin{matrix}CS\\CS\end{matrix}\right\rangle NH} \rightarrow \underset{\text{(VI)}}{C_8H_{13}Cl\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle NH}$$

L'esperienza verificò la previsione per quanto riguarda l'imide; ma la riduzione di essa rigenerò la canfidina, come descriverò nella parte sperimentale.

Preparazione della clorotiocanferimide.

Parti eguali dell'imide dell'acido clorocanforico, previamente essiccata nel vuoto, e di pentasolfuro di fosforo vennero triturati finamente, poi introdotti in un palloncino e riscaldati a bagno di lega. A circa 200°, la massa sull'orlo comincia a fondere, fusione che va man mano raggiungendo il centro della massa.

Si sviluppano allora intensi fumi bianchi, poi gialli ed acido solfidrico, mentre sulle pareti si deposita un abbondante sublimato giallo; l'operazione viene sospesa a 220°, quando, cioè, cessa lo sviluppo dei fumi e gas solfurei. Il prodotto della reazione viene allora esaurito con benzolo anidro, indi cristallizzato dall'alcool fino al punto di fusione costante 179°,5.

L'analisi di tale sostanza, accuratamente essiccata, diede i seguenti risultati:

I. Sostanza gr. 0,2156 diedero cmc. 10,2 di N temp. 16° e 748 mm. di pressione;

II. Sostanza gr. 0,1223 diedero gr. 0,0715 di AgCl.

	Calcolato per $C_{10}H_{14}S_2NCl$	Trovato % I	Trovato % II
N	5,65	5,40	—
Cl	14,31	—	14,47

La determinazione del cloro in questa sostanza presenta qualche difficoltà perchè brucia un pò difficilmente: dopo alcune prove di dosamento col metodo Carius, trovando sempre una percentuale di cloro inferiore a quella teoricamente calcolata, pensai di inalzare la temperatura di riscaldamento, non solo, ma di protrarre l'azione del calore, fino a che, aprendo il tubo, non si notò più pressione. Il riscaldamento venne suddiviso nel modo seguente: I. a 130° per 3 ore; II. 190°-200° per 3 ore; III. 290°-300° per altre 3 ore. Seguendo tale metodo le prove d'analisi diedero ottimi risultati.

La clorotiocanferimide si presenta sotto forma di squamette giallo-oro lucenti, di colorazione più intensa della tiocanferimide. E' solubile nell'alcool, etere, benzolo, ligroina anche a freddo, insolubile in acqua bollente.

E' difficilmente solubile negli idrati di sodio e di potassio a freddo; è solubile invece all'ebollizione con colorazione giallo-arancione della soluzione. Prolungando per alcune ore l'azione del calore, la soluzione va man mano decolorandosi, con sviluppo di H_2S. Se dopo raffreddamento si acidifica tale soluzione con H_2SO_4 diluito precipita, sempre con forte sviluppo di H_2S, una sostanza bianca gommosa a carattere acido, d'odore speciale, che non contiene più Cl, e nemmeno S. Non riuscii a cristallizzarla per quanti tentativi abbia fatto: solo ottenni, dopo ripetute soluzioni in Na_2CO_3 al 10 °/₀ e corrispondente precipitazione con H_2SO_4 diluito e trattando con etere di petrolio il soluto benzenico concentrato di tale precipitato, una polverina bianca, amorfa, leggerissima dal punto di fusione massimo raggiunto uguale a 205°.

Neppure il tentativo di trasformare tale sostanza a carattere acido in anidride per mezzo dell'anidride acetica ([1]) valse all'intento, inquantochè il prodotto della reazione appariva nuovamente gommoso.

La clorotiocanferimide si scioglie difficilmente nei carbonati alcalini a freddo, più facilmente a caldo con colorazione giallo-arancione intensa della soluzione, dalla quale per raffreddamento riprecipita inalterata.

E' solubile nell'acido solforico concentrato a freddo con colorazione rosa-rosso; per aggiunta d'acqua riprecipita inalterata.

A differenza dell'imide dell'acido clorocanforico da cui proviene

([1]) G. Oddo, Gazz. chim. ital., **26**, II, 477.

riscaldata in tubo chiuso alla temperatura di 250° per tre ore, reagisce con la chinolina, che ne asporta il cloro, per dare luogo ad un prodotto che ancora non ho identificato.

Non fu possibile ottenere l'acetilderivato per prolungata ebullizione di tale imide in forte eccesso di anidride acetica, e neppure analizzare per la sua grande instabilità il bromo derivato preparato trattando con bromo (2 mol.) la soluzione dell' imide in idrato potassico, fatte quest'ultimo in rapporto equimolecolare.

I tentativi di preparazione del metilderivato, seguendo il metodo usato per la cloroimide, portarono alla trasformazione della clorotioimide in clorocanferimide.

Ridotto con alcool e sodio non dà la clorocanfidina sebbene la canfidina.

Osserverò ancora che un tentativo di diretta clorurazione della tiocanferimide, per passare alla clorotiocanferimide, eseguito riscaldando la tiocanferimide in tubo chiuso a 120° per tre ore, con quantità calcolata di pentacloruro di fosforo sospeso in ligroina, e successivo trattamento con acqua fornì solo della canferimide.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università.

Sull'azione dei pirroli terziari sui magnesilcomposti.

Nota di BERNARDO ODDO.

XI nel gruppo del pirrolo.

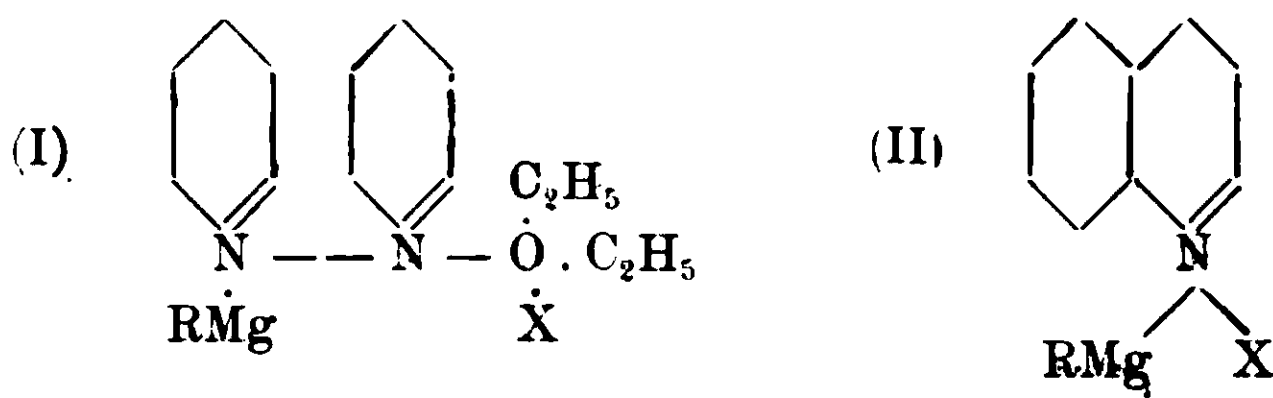
Incominciando a trattare, poco tempo addietro, dell'alchilizzazione diretta dei pirroli ([1],) mi sono occupato incidentalmente della mancanza di reazione dei pirroli terziari ed i magnesilcomposti, e mi sono servito di questi per dimostrare che i pirroli da me ottenuti dovevano considerarsi anzitutto come pirroli secondarï, cioè con gli alchili ad uno dei carboni del nucleo tetrolico, per il fatto che a differenza di quelli terziarï essi davano luogo, per es. con C_2H_5MgI a sviluppo di etano.

Fui indotto a ricorrere a questo mezzo di diagnosi sia per il comportamento da me stabilito non solo per il pirrolo, ma anche per

([1]) Gazz. chim. ital., XLIII, II, 504 (1913).

altri composti eterociclici ad idrogeno imidico (indoli, carbazolo ecc.), sia perchè avevo trovato, già da qualche tempo, che prodotti pure eterociclici, ma con azoto terziario, come le basi piridiche e chinoleiche ([1]) forniscono invece, nelle medesime condizioni di esperienza, dei prodotti di addizione o a doppia funzionalità: *ossonio-ammonio* (I) o tipo unicamente *ammonio* (II).

(I) N — N — O . C_2H_5 (C_2H_5), RMg, X

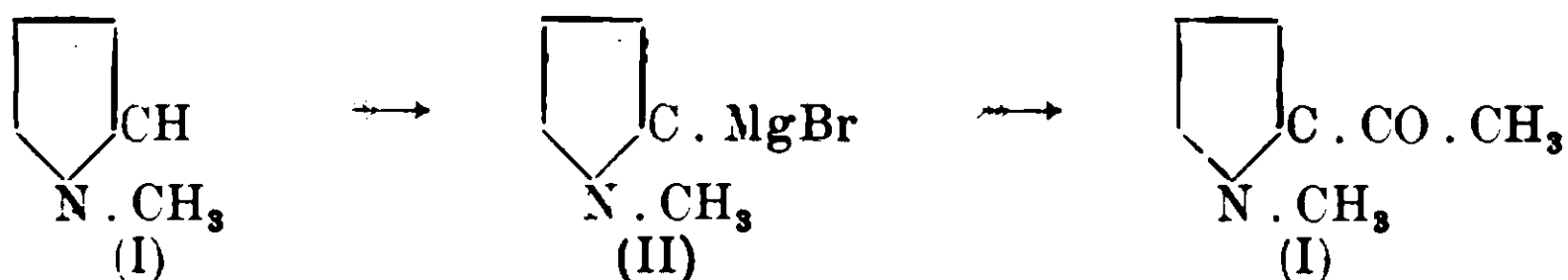
(II) N, RMg, X

Questi ultimi composti trovarono in seguito riscontro in altri e segnatamente in quelli preparati da Tschelinzeff usando la dimetilanilina ([2]).

Per queste ragioni, leggendo un lavoro di K. Hesse e F. Wissing, riportato nel penultimo fascicolo dei « Berichte » (N. 7, pag. 1416) dal titolo « Ueber neue Umsetzungen in der Pyrrol-Reihe » io ho dubitato di alcuni risultati a cui essi giungono.

Dirò anzitutto che per quanto è contenuto nella loro memoria intorno all'alchilizzazione dei pirroli secondo il mio metodo dei magnesilcomposti, argomento sul quale, ho già pubblicata una prima Nota, citata sopra, mi riservo di interloquire fra poco in una seconda Nota che ho già pronta per la pubblicazione in questa Gazzetta.

Per ora tratterò dell'azione dell' N.metilpirrolo sui magnesilcomposti, che è la parte del loro lavoro che tratta dei prodotti eterociclici ad azoto teziario.

Secondo Hesse e Wissing facendo cadere l'N.metilpirrolo (I) sopra una soluzione eterea di C_2H_5 . MgBr si ha una *forte reazione*, paragonabile a quella del pirrolo, con sviluppo di una *quantità molecolare* di etano e formazione di un magnesilderivato, al quale attribuiscono la formola (II):

CH, N . CH_3 (I) ⟶ C . MgBr, N . CH_3 (II) ⟶ C . CO . CH_3, N . CH_3 (I)

([1]) Acc. Lincei, XIII, II, 100 (1904); Gazz. chim. ital., XXXVII. 1, 514 (1907).

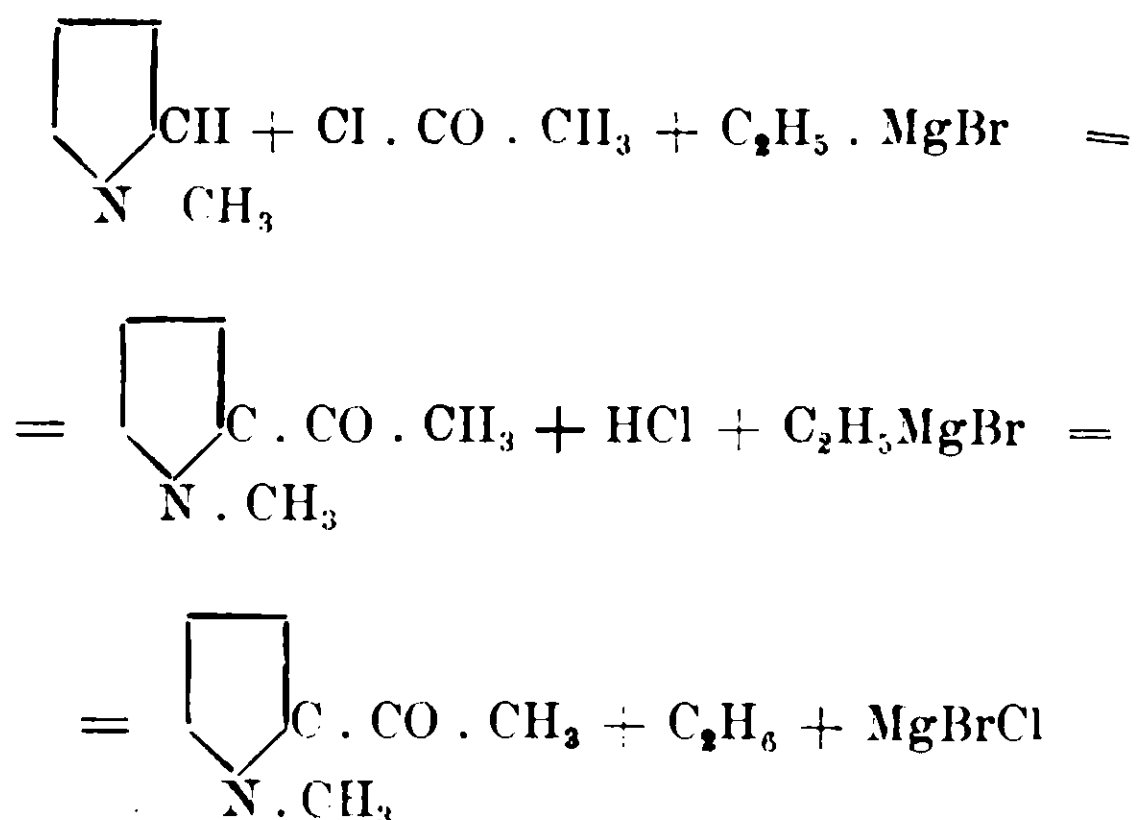
([2]) Berichte, XXXIX, 773; XL, 1487 (1907).

A dimostrare che si sia formato il composto (II) studiano su di esso l'azione dei cloruri acidi e trovano che anche in questo caso, come per il pirrolo, si ottengono alchilpirrilchetoni ma metilati all'azoto (III).

Con le notizie che io avevo precedentemente raccolto e che ho accennato avanti, ho pensato che lo sviluppo vivace di etano avrebbe potuto forse attribuirsi a pirrolo ancora non metilato, ed in tal caso che la formazione dell'acetilderivato (III) fosse dovuta all'azione diretta del cloruro dell'acido organico suil' N.alchilpirrolo favorita soltanto dal $C_2H_5Mg \cdot Br$ rimasto integralmente inalterato (1):

$$\underset{\text{N}\;\;CH_3}{\text{(pirrolo)}}CH + Cl \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_5 \cdot MgBr =$$

$$= \underset{\text{N} \cdot CH_3}{\text{(pirrolo)}}C \cdot CO \cdot CH_3 + HCl + C_2H_5MgBr =$$

$$= \underset{\text{N} \cdot CH_3}{\text{(pirrolo)}}C \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_6 + MgBrCl$$

Gli AA. infatti non mostrano di essersi preoccupati di ricercare se il loro N.metilpirrolo a p. di e. 114-117° contenesse del pirrolo libero (p. e. 131°), sostanza che è ben difficile separare per semplice distillazione non solo dai pirroli a p. e. superiore, ma anche da solventi a p. e. molto basso come l'etere etilico. Per quanto poi accennino a quantità molecolari di etano, non si nota nella parte sperimentale alcuna descrizione di misurazione di gas.

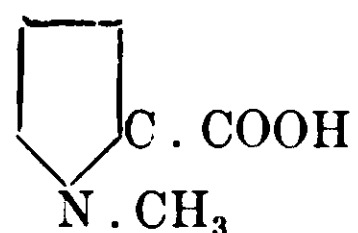
Le esperienze da me intraprese mi hanno confermato subito l'equivoco in cui questi due chimici sono caduti.

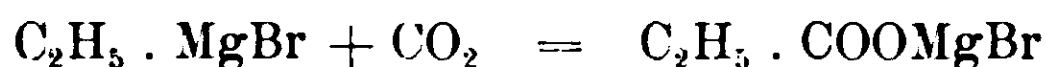
L' N-metilpirrolo, perfettamente puro non ha alcuna azione sulla soluzione eterea di $C_2H_5 \cdot MgBr$. La soluzione rimane limpida e svi-

(1) E' evidente che lo schema su detto mira a spiegare la formazione dei chetoni pirrolici ammessa dagli AA.; in caso diverso, cioè in mancanza di detti chetoni, il cloruro di acetile col C_2H_5 . MgBr condurrebbe al dietilmetilcarbinolo.

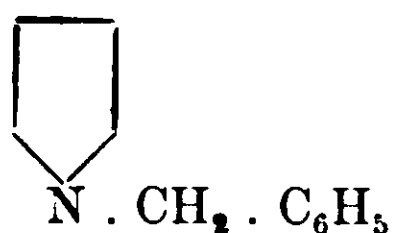
luppa dell'etano solo per ulteriore aggiunta dell'acqua, avvenendo allora la scomposizione del C_2H_5 . MgBr, mentre si riottiene l' N-metilpirrolo [1].

Se si fa passare una corrente di anidride carbonica non si arriva all'acido N.metil-α-pirrolcarbonico :

C . COOH
N . CH_3

come dovrebbe avvenire se fosse presente il magnesiaco (II) ; il pirrolo terziario rimane invece inalterato e si forma l'acido corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato con un atomo di carbonio in più, secondo la nota sintesi :

$$C_2H_5 . MgBr + CO_2 = C_2H_5 . COOMgBr$$

Il cloruro di acetile al contrario fatto cadere sulla mescolanza di N·metilpirrolo e di C_2H_5 . MgBr conduce effettivamente all' N.metil-C.acetilpirrolo; ma ho potuto provare che questo acilderivato si forma anche per azione diretta del cloruro acido sul pirrolo terziario. La reazione avviene anzi con molta energia in assenza di solvente (etere anidro), per cui buona parte del pirrolo si resinifica in seguito all'eliminazione di acido cloridrico.

Per ultimo dirò che a conferma di quanto ho sopra esposto ho voluto sperimentare ancora un altro pirrolo terziario, l'N.benzilpirrolo :

N . CH_2 . C_6H_5

ed ho trovato che pur esso, al pari dell' N.metilpirrolo, non ha alcuna azione sulla soluzione eterea di C_2H_5 . MgBr.

[1]) Date le sue proprietà di base molto debole, esso non fornisce nemmeno il sale d'ammonio, come poteva prevedersi, paragonabile a quello dato dalle basi piridiche e chinoleiche e che è così caratteristico per queste separandosi come precipitato.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione e purificazione dell' N. metilpirrolo.

Azione dell'N. metilpirrolo sul C_2H_5. MgBr.

L' N. metilpirrolo l'ho preparato secondo il metodo di Ciamician e Dennstedt [1], cioè per azione dell'ioduro di metile (gr. 71) sul pirrolato potassico (gr. 53), solo che invece di operare in tubi chiusi, come essi consigliano, ho fatto svolgere la reazione a pressione ordinaria riscaldando i due componenti a ricadere per sei ore a b. m. in assenza di solventi. Dopo trattamento con ghiaccio, distillazione a vapor d'acqua ed estrazione con etere ottenni gr. 20 di prodotto bollente fra 110-120° a 756 mm., operando il frazionamento con apparecchio a bolle per distillazione,

Per liberare allora il prodotto così ottenuto dal pirrolo che poteva contenere, prima di sottoporlo ad altre distillazioni, l'ho riscaldato in apparecchio a ricadere con pezzettini di potassio metallico, innalzando la temperatura fino a che quest'ultimo fondesse. In questo modo infatti una parte del K agisce dando un precipitato bianco-giallastro, che separai per decantazione e filtrazione dal liquido non combinatosi, liquido a cui aggiunsi un pò di etere anidro di cui mi ero servito per lavare la combinazione potassica.

Quest'ultima scomposta con ghiaccio diede del pirrolo; la parte liquida non combinata venne distillata ancora due volte in presenza di un pezzetto di potassio; ottenni così dell' N. metilpirolo a p. di e. 112-113° alla pressione di 756 mm.

Gr. 0,2749 di sostanza diedero gr. 0,7464 di CO_2 e gr. 0,2212 di H_2O
Trovato °|₀: C 74,03, H 8,94; Calcolato per C_5N_7 N : C 74,07, H 8,64.

Gr. 5 di N. metilpirrolo diluiti con il doppio volume di etere anidro vennero aggiunti allora, a poco a poco su una soluzione eterea di gr. 8 di C_2H_5 MgBr contenuti in un palloncino chiuso da un tappo a due fori, a tenuta perfetta, da uno dei quali passava la canna di un buon refrigerante a grosse bolle, in posizione ascendente e chiuso da una valvola ad H_2SO_4, e dall'altra un imbuto a rubinetto terminante anch'esso con una valvola ad H_2SO_4. La parte superiore del refrigerante comunicava a sua volta con un dispositivo ad acqua con livellatore per raccogliere il gas. L' N. metilpirrolo

(1) Gazz. Chim. ital. XVII. 131 (1887).

però non produsse nessuno sviluppo gassoso, e non solo a freddo, ma anche riscaldando a ricadere a b. m.. Lo sviluppo gassoso invece si ebbe per successiva aggiunta di acqua, ed il prodotto di decomposizione, dopo quasi neutralizzazione, con H_2SO_4 diluito, della nagnesia formatasi, mi ridiede, per estrazione con etere, il pirrolo rziario inalterato.

Azione dell'anidride carbonica sul miscuglio di N. metilpirrolo e bromuro di magnesio-etile.

Preparato il magnesiletano nella proporzione riportata nella prima esperienza vi ho aggiunto la quantità calcolata di N. metilpirrolo.

Ho agitato bene per qualche tempo e poi ho fatto gorgogliare nella soluzione eterea dei due prodotti, per circa due ore, una lenta corrente di anidride carbonica secca, mediante un tubo ad estremità larga.

Si forma a poco un deposito solido, il quale dopo trattamento con ghiaccio ed acidificazione con acido solforico diluito venne esaurito con etere.

Da questo estratto etereo per trattamento successivo con soluzione concentrata di carbonato sodico e nuova acidificazione ed estrazione non si è separato che dell'acido propionico, che ho caratterizzato oltre che dal suo odore, dalla sua trasformazione in ester etilico.

Ho potuto poi riottenere l'N. metilpirrolo impiegato, in parte dall'estratto ottenuto in ambiente leggermente alcalino, in parte dalle acque madri, che prima aveva reso acide per $H_2 SO_4$.

Azione del cloruro di acetile sul miscuglio di N. metilpirrolo e bromuro di magnesio-etile e sull' N. metilpirrolo.

Il cloruro di acetile impiegato venne distillato sul momento per averlo il più possibilmente esente di acido cloridrico.

La reazione avviene energicamente e provoca sviluppo di etano, conformemente alla equazione che ho già riportato.

Dopo trattamento con ghiaccio, distillazione a vapor d'acqua ed estrazione con etere, potei ottenere gr. 2 di prodotto (partendo da gr. 5 di N.metilpirrolo) a p. di 200-202° a 752 mm.

Gr. 0,2213 di sostanza fornirono cc. 22,00 di N. a 20° e 751 mm.

Trovato %: N 11,23; Calcolato per C_7H_9ON: N 11,38.

Corrisponde quindi all'N.metil-α.acetilpirrolo; ma esso, come ho detto, si forma indipendentemente dalla supposta formazione del magnesiaco, perchè il cloruro di acetile è capace di dare direttamente lo stesso composto.

In proposito io ho fatto due esperienze. In una ho fatto cadere in assenza di solventi il cloruro di acetile suil'N.metilpirrolo; nella seconda ho diluito con il quintuplo di volume di etere anidro i due prodotti che pigliano parte nella reazione. Nel primo caso questa avviene dopo pochi istanti molto energicamente e non si arriva ad evitare la resinificazione della maggior parte del pirrolo N.metilato, anche raffreddando subito; nel secondo caso invece si può regolare abbastanza e si ha un migliore rendimento; e gr. 5 di pirrolo terziario mi fornirono gr. 1,8 di prodotto chetonico puro a p. di e. 200-202°.

In ambedue le esperienze per l'isolamento deil'acetilmetilpirrolo ho ricorso anzitutto alla distillazione a vapor d'acqua e poi all'estrazione con etere.

La porzione ottenuta dall'esperienza in assenza di solventi mi diede all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1390: N cc. 14,20 a 20° e 750 mm.

Trovato %: N 11,53; Calcolato per C_7H_9ON: N 11,38.

Per ultimo, come ho già ricordato, ho voluto anche esperimentare un altro pirrolo terziario: l'N.benzilpirrolo.

Lo preparai per azione del bromuro di benzile sul pirrolato potassico, secondo il metodo di Ciamician e Silber [2], ma operando in presenza di etere anidro e riscaldando a b. m. per sette ore.

In questo modo la reazione si compie moderatamente e non si ha affatto resinificazione. Il prodotto della reazione trattato prima con ghiaccio venne poi distillato a vapor d'acqua, raccogliendo diverse frazioni che esaurii con etere.

Eliminato il solvente, l'ulteriore distillazione alla pressione di 2,5 cm. mi fornì la maggior parte del prodotto fra 135-139°.

Per quanto il punto di ebollizione elevato dell'N.benzilpirrolo non poteva far supporre che assieme ad esso fosse ancora presente

(1) Loc. cit.

(2) Gazz. chim. ital. XVII, 134 (1887).

del pirrolo, tuttavia siccome era probabile la presenza di piccole quantità di pirroli secondarii, prima di ritornare a ridistillare l'N.benzilpirrolo ho voluto togliere questo dubbio mettendolo a ricadere a b. m. per qualche tempo in presenza di pezzetti di potassio e in soluzione del doppio volume di benzolo anidro.

Ad operazione finita ho filtrato, ho eliminato il benzolo ed ho raccolto l'N.benzilpirrolo fra 245-247° alla pressione di 750 mm.

Sostanza impiegata gr. 0,1865; CO_2 gr. 0,5756: H_2O gr. 0,1201.

Trov. %: C 84,17; H 7,15; Calc. per $C_{11}H_{11}N$: C 84,08; H 7,10.

Disponendo l'esperienza come per l'N.metilpirrolo, l'ho fatto cadere a poco a poco, su una soluzione eterea di C_2H_5MgBr, ed anche in questo caso non ottenni sviluppo alcuno di etano, mentre ciò avvenne per successiva azione dell'acqua.

Pavia — Istituto di Chimica generale dell'Università, giugno 1914.

Sui prodotti incolori di addizione della fluoresceina con la chinolina e la piridina

di BERNARDO ODDO

Nell'ultimo fascicolo dei « Berichte » (N. 8 pag. 1578) O. Fischer e W. Hoffmann descrivono, sotto questo titolo, due composti di addizione della fluoresceina: uno con tre molecole di chinolina e l'altro con tre di piridina.

Gli AA. a giustificazione di queste loro ricerche, citando quelle che io ho pubblicato in precedenza sul medesimo argomento aggiungono: « Da von den Körpern (von Oddo) Analysenzahlen nicht mitgeteilt wurden, ist diese Notiz nicht im Zentralblatt erschienen. Wir wurden durch Hrn. Dr. E. Hepp darauf aufmerksam gemacht ».

In verità ciò non è esatto: così dicendo essi si riferiscono ad una mia seconda Nota apparsa nel volume 2° di questa Gazzetta del 1913, dove io riporto solamente a titolo di notizia letteraria i composti ottenuti con la fluoresceina e la piridina.

La descrizione dettagliata con i dati d'analisi si trova invece in un mio lavoro precedente del 1912 (Gazz. chim. ital. XLII, II, pag. 204) ed i risultati sono riassunti nel Zentralblatt (1912, II, 1557).

Pavia — Istituto di Chimica generale dell'Università, giugno 1914.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLIV - VOLUME XLIV - 1914
PARTE SECONDA

ROMA
PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA
Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLIV

PARTE SECONDA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 18 luglio 1914).

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 18 agosto 1914).

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 18 settembre 1914).

FASCICOLO IV.

(Pubblicato il 18 ottobre 1914).

FASCICOLO V.

(Pubblicato il 18 novembre 1914)

FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 18 dicembre 1914)

// GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Nuove ricerche sulla materia allo stato sopraffuso

Nota di R. NASINI e U. BRESCIANI

I.

Esperienze di raffreddamento.

Come avemmo occasione di annunziare nella nostra precedente Memoria su questo argomento (¹), abbiamo ripreso le ricerche sul modo di raffreddarsi dello solfo sovraffuso, estendendo l'esame ad un più vasto campo di temperatura ed operando in migliori condizioni di esperienza. Inoltre volemmo esaminare alcune altre sostanze che avevamo dovuto da prima lasciare da parte, per non averle ottenute ad un sufficiente grado di purezza, e che adesso si è cercato con ogni cura di liberare dalle sostanze estranee. Abbiamo poi ripetuto la determinazioni relative al tiosolfato sodico, adoperando un prodotto assai più puro di quello adoperato prima, e quindi fondente più alto. Ciò è stato fatto anche per avvicinarci maggiormente a quelle temperature alle quali il Bruner (²) e lo Gnesotto (³) trovano per questo corpo un massimo nel calore specifico, e vedere se ivi esistessero anomalie nel raffreddamento.

Di tutte queste esperienze rendiamo conto nel presente lavoro, e diamo per ogni sostanza le tabelle dei valori ottenuti e le curve.

Per il raffreddamento dello solfo abbiamo fatto uso dell'appa-

(¹) Gazz. Chim. Ital.,
(²) L. Bruner, Comptes Rendus *121*, 60 (1895).
(³) T. Gnesotto e G. Zanetti, R. Ist. Veneto, *62*, I. 11377 (1902-1903).

recchio già descritto nell'antecedente lavoro: con la differenza che, invece di un bagno ad olio intorno alla provetta contenente il liquido, si è lasciato un mantello d'aria, allo scopo di ottenere una minore velocità di rafireddamento.

Per la purificazione della sostanza, fu trattato lo solfo commerciale (fiori di solfo) con acqua calda fino a completo lavaggio; e, dopo prosciugamento, con una quantità piuttosto grande di solfuro di carbonio. La soluzione, filtrata, fu svaporata e fatta cristallizzare a bassa temperatura. I cristalli ottenuti furono poi polverizzati e tenuti 24 ore in istufa a temperatura di poco inferiore a 90°. Ottenemmo, in tal modo, circa gr. 160 di solfo rombico. Il punto di congelamento fu così determinato: riscaldammo assai rapidamente in provetta (munita di termometro) una certa quantità della sostanza fino a 129°; e la introducemmo poi in termostato a 100°. Lo solfo si mantenne liquido e limpido fin verso 103°, alla qual temperatura provocammo per iscuotimento la cristallizzazione. Questa fu rapidissima e il termometro salì subito a 114°, ove per lungo tempo rimase costante.

Le esperienze di raffreddamento furono eseguite nel modo comune e in quello che ormai chiameremo, senz'altro, differenziale; adoperammo un termometro di Beckmann quando ci contentammo di osservare l'andamento del fenomeno in un piccolo intervallo di temperatura; e, quando volemmo operare in limiti di temperatura più vasti, un buon termometro in gradi, apprezzando i decimi con l'aiuto di una lente.

Nelle seguenti tabelle sono riportati i risultati delle nostre osservazioni:

Tabella I.

Raffreddamento del solfo.

(Punto di congelamento a 114°) — Termometro di Beckmann.

Sostanza gr. 40 — Riscaldamento in bagno d'olio a 130° — Liquido limpido — Il raffreddamento avviene in termostato a circolazione di vapor d'acqua — Nello spazio in cui è immersa la provetta si trova aria — La temperatura di questo spazio (chiuso) durante l'esperienza è 100°.

Temperatura	Tempo (in minuti secondi)	Temperatura	Tempo (in minuti secondi)	Temperatura	Tempo (in minuti secondi)
117,2-117,1	4	115,1-115,0	4,2	113,0-112,9	5,6
117,1-117,0	4	115,0-114,9	4,4	112.9-112,8	5,6
117,0-116,9	4	114,9-114,8	4.45	112,8-112,7	5,6
116,9-116,8	4	114,8-114,7	4.5	112,7-112.6	5,6
116,8-116,7	4	114,7-114,6	4,55	112.6-112,5	5,6
116.7-116,6	4	114,6-114,5	4,6	112 5-112,4	5,65
116.6-116,5	4	114,5-114,4	4,65	112,4-112,3	5,7
116,5-116,4	4	114,4-114,3	4,7	112,3-112,2	5,75
116,4-116,3	4	114,3-114,2	4,75	112 2-112,1	5,8
116,3-116,2	4	114,2-114 1	4,8	112,1-112,0	5,75
116.2-116,1	4	114.1-114.0	4,8	112 0-111,9	5,7
116,1-116,0	4	114,0-113,9	4 8	111,9-111,8	5,65
116.0-115,9	4	113 9-113 8	4,8	111,8-111,7	5,6
115,9-115,8	4	113,8-113.7	4,8	111,7-111,6	5,7
115,8-115,7	4	113,7-113,6	4,85	111,6-111,5	5,8
115,7-115,6	4	113,6-113,5	4,9	111,5-111,4	5,9
115.6-115,5	4	113,5-113,4	4,95	111,4-111,3	6
115,5-115,4	4,1	113,4-113,3	5	111,3-111,2	6,1
115,4-115,3	4,2	113.3-113,2	5,1	111,2-111,1	6,2
115,3-115,2	4,1	113,2-113,1	5,2		
115,8-115,1	4	113,1-113,0	5,4		

TABELLA II.

Raffreddamento del solfo.

Termometro di Beckmann.
Vedere le indicazioni date nella tabella precedente.

Tempo (in minuti)	Temperatura	Tempo (in minuti)	Temporatura	Tempo (in minuti)	Temperat.
0	117,10	1,45	114,40	3,30	112,15
0,15	116,66	2	114,20	3,45	111,83
0,30	116,28	2,15	113,70	4	111,55
0,45	115,90	2,30	113,40	4.15	111,24
1	115,50	2,45	113,10	4,30	111,04
1,15	115,15	3	112,75		
1,30	114,17	3,15	112,40		

TABELLA III.

Raffreddamento del solfo.

Termometro centigrado in gradi.
Vedere le indicazioni date nella tabella I.

Tempo (in minuti)	Temperatura	Tempo (in minuti)	Temperatura	Tempo (in minuti)	Temperat.
0	126,2	6	112,4	16	106,8
0,30	124,8	6,30	113,6	12,30	106,4
1	123,4	7	111,9	13	106,1
1,30	122	7,30	111,2	13,30	105,8
2	120,8	8	110,7	14	105,5
2,30	129,8	8,30	110,2	14,30	105,2
3	118,7	9	109,8	15	104,9
3,30	117,6	9,30	109,2	15,30	104,6
4	116,7	10	108,6	16	104,3
4,30	115,8	10,30	108,1	16,30	104
5	115	11	107,7		
5,30	114,2	11,30	107,2		

La curva relativa alla tabella 1 è quella della fig. 1 nella tavola 1. Essa, come si vede, non presenta una anomalia netta per il

tempo nel luogo corrispondente alla temperatura del punto di congelamento del corpo; sola mostra, da 115° in poi, un evidente cambiamento di direzione. L'andamento serpeggiante è certo dovuto ad errori di osservazione nella misura del tempo, errori che più facilmente si commettono quando è rapidissimo il passaggio del mercurio della colonna attraverso le linee di divisione nella scala termometrica, e che acquistano un grande rilievo nelle esperienze differenziali, specialmente quando i tempi impiegati a percorrere le successive divisioni del termometro sono, come in questo caso, piccoli (lo solfo ha, infatti, una grande velocità di raffreddamento), e piccole risultano le differenze nei tempi occorrenti a percorrere le singole divisioni. Ciò conferma quanto dicevamo nella precedente Memoria, sul pericolo che possono presentare le determinazioni differenziali. Non abbiamo, d'altra parte creduto opportuno far diminuire ancora la velocità di raffreddamento dello solfo, ossia, praticamente, avvicinare la temperatura del termostato a quella iniziale del liquido, tanto per mantenerci nelle condizioni di esperienza in generale adottate, quanto anche perchè, come già ebbe a notare il Moreschini, abbiamo osservato che, quando la temperatura del corpo è vicinissima a quella dell'ambiente, le determinazioni si fanno con molta incertezza, essendo troppo lenta l'irradiazione del calore, e quindi assai malagevole la misura della velocità nel movimento della colonna termometrica. Le esperienze delle tabelle II e III sono graficamente rappresentate nelle figure 1 e 2 della tavola II. Queste curve hanno un andamento assai regolare; così che dal complesso delle determinazioni risulterebbe che nessuna spiccata anomalia presenta lo solfo liquido al suo punto di congelamento.

Le altre sostanze, del cui modo di raffreddarsi rendiamo conto, sono il trifenilmetano ed il trimetilcarbinolo. Ambedue questi corpi provenivano da C. A. F. Kahlbaum e furono accuratamente purificati, il primo per ripetute soluzioni in alcool bollente e successive cristallizzazioni, il secondo per cristallizzazione a bassa temperatura e decantazione della parte non cristallizzabile. Il punto di fusione del trifenilmetano, determinato in tubicino capillare, è stato trovato a 90°,4; il punto di congelamento, determinato in provetta riscaldandovi la sostanza a 130° circa, e lasciando raffreddare in ambiente a temperatura di 60°, finchè (dopo la soprafusione, che si può prolungare di solito fin oltre a 75°) avvenga la cristallizzazione spontanea, giace

invece a 87°,8. Forse in tali condizioni la cristallizzazione è troppo lenta perchè il termometro possa risalire al punto di fusione.

Il punto di congelamento osservato per il trimotilcarbinolo, è 23°,4.

Riportiamo, nelle seguenti tabelle, alcune delle esperienze di raffreddamento eseguite sulle due sostanze, esperienze fatte con le solite ed ormai note modalità, e sempre in un intervallo di temperatura comprendente lo stato di fusione e di sopraffusione del corpo.

Tabella IV.

Raffreddamento del trifenilmetano.

(Punto di fusione 90°,4) — Termometro di Beckmann.

Sostanza gr. 15 circa — Riscaldamento a 130°, in un sistema di due provette: una col liquido, l'altra contenente aria. Per il raffreddamento si immerge l'apparecchio in un bagno d'olio mantenuto a 70°. Sopraffusione perfetta.

Temperatura	Tempo (in minuti secondi)	Temperatura	Tempo (in minuti secondi)	Temperatura	Tempo (in minuti secondi)
93,6-93,5	8,2	91,5-91,4	8,3	89,4-89,3	8,4
93,5-93,4	8,2	91,4-91,3	8.2	89 3-89,2	8,4
93,4-93,3	8.2	91,3-91,2	8,2	89,2-89,1	8,4
93,3-93,2	8,2	91,2-91,1	8,2	89,1-89,0	8,4
93,2-93,1	8,2	91,1-91,0	8,2	89,0-88,9	8,4
93,1-93,0	8,2	91,0-90.9	8,2	88,9-88 8	8,4
93,0-92,9	8,2	90 9-90,8	8,2	88,8-88,7	8.4
92,9 92,8	8.2	90,8-90,7	8,2	88,7-88,6	8,5
92,8-92.7	8,2	90,7-90,6	8.2	88,6-88,5	8,6
92.7-92,6	8.2	90,6-90,5	8,2	88,5-88,4	8,7
92,6-92.5	8,2	90,5-90,4	8,3	88,4-88,3	8,8
92,5-92,4	8,2	90,4-90,3	8,4	88,3-88,2	8,8
92,4-92,3	8,2	90,3-90,2	8,4	88,2-88,1	8,8
92,3-92.2	8,2	90,2-90,1	8,4	88,1-88,0	8,8
92,2-92,1	8,2	90,1-90,0	8,4	88,0-87,9	8,8
92,1-92,0	8,2	90,0-89,9	8,4	87,9-87,8	8,9
92,0-91,9	8.2	89.9-89,8	8,4	87,8-87,7	9
91,9-91,8	8.2	89,8-89,7	8,4	87,7-87,6	9,1
91,8-91,7	8,2	89,7-89,6	8,4	87,6-87,5	9,2
91,7-91,6	8,3	89,6-89,5	8,4		
91,6-91,5	8,4	89,5-89,4	8,4		

TABELLA V.

Raffreddamento del trifenilmetano.

Termometro di Beckmann — Il bagno d'olio è mantenuto a 80°.

Per le altre indicazioni vedere la tabella precedente.

Temperatura	Tempo (in minuti secondi)	Temperatura	Tempo (in minuti secondi)	Temperatura	Tempo (in minuti secondi)
91,7-91,6	5	89;7-89,6	14	87,7-87,6	22
91,6-91,5	9,2	89,6-89,5	14,3	87,6-87,5	22,6
91,5-91.4	9,4	89,5-89,4	14,6	87,5-87,4	23,2
91,4-91,3	9,6	89,4-89,3	14,9	87,4-87,3	23,8
91,3-91,2	9,8	89,3-89,2	15,2	87,3-87,2	24,4
91,2-91,1	10,2	89,2-89,1	15,6	87,2-87,1	25
91.1-91,0	10,6	89,1-89,0	16	87,1-87,0	25,6
91,0-90,9	10,8	89,0-88,9	16,5	87,0-86,9	26
90,9-90,8	11	88,9-88,8	17	86,9-86,8	26,4
90,8-90,7	11,3	88,8-88,7	17,4	86,8-86,7	27
90 7-90,6	11,6	88,7-88,6	17,8	86,7-86,6	27,6
90,6-90,5	11,8	88.6-88.5	18,2	86,6-86,5	28,2
90,5-90,4	12	88,5-88,4	18,6	86,5-86,4	28,8
90,4-90,3	12,2	88,4-88,3	19	86,4-86,3	29,3
90,3-90,2	12,4	88,3-88,2	19,4	86,3-26,2	29,8
90 2-90,1	12 7	88,2-88,1	19,9	86,2-86,1	30,4
90,1-90,0	13	88,1-88,0	20,4	86,1-86,0	31
90,0-89,9	13,2	88,0-87,9	20,7	86,0-85,9	31,6
89,9-89,8	13,4	87,9-87,8	21	85,9-85,8	32,2
89,8-89,7	13,7	87,8-87,7	21,5		

Tabella VI.

Raffreddamento del trifenilmetano.

Termometro centigrado in gradi — Il bagno d'olio è mantenuto a 70°.
Per le altre indicazioni vedere la tabella precedente.

Tempo (in minuti)	Temperatura	Tempo (in minuti)	Temperatura	Tempo (in minuti)	Temperat.
0	109,9	8,30	97	17	86,4
0,30	109	9	96,3	17,30	85.9
1	108,4	9,30	95,6	18	85,3
1,30	107,2	10	95	18,30	84,9
2	106,6	10,30	94,3	19	84,3
2,30	105,9	11	93,6	19.30	83,8
3	105,1	11,30	92,9	20	83,3
3,30	104,3	12	92,2	20,30	82,9
4	103,5	12,30	91,7	21	82,5
4,30	102,8	13	91,1	21,30	82
5	102	13,30	90,5	22	81,6
5,30	101,2	14	90	22,30	81,1
6	100,5	14,30	89,4	23	80,6
6,30	99,9	15	88.8	23.30	80.1
7	99,2	15,30	88,2	24	79.7
7,30	98,4	16	87,5	24,30	79,3
8	97,7	16,30	86,9	25	78,9

Tabella VII.

Raffreddamento del trimetilcarbinolo.

(Punto di congelamento 23°,4) — Termometro di Beckmann.

Sostanza gr. 20 circa — Riscaldamento a 32°, in un sistema di due provette: una col liquido, l'altra contenente aria. Per ii raffreddamento, si immerge l'apparecchio in un bagno d'acqua mantenuto a temperatura ambiente, 16°. Sopraffusione perfetta.

Temperatura	Tempo (in minuti secondi)	Temperatura	Tempo (in minuti secondi)	Temperatura	Tempo (in minuti secondi)
26,1-26,0	17	25,4-25,8	19,4	24,7-24,6	22
26.0-25,9	17,4	25.3-25,2	19,8	24.6-24,5	22,5
25,9-25 8	17.8	25,2-25.1	20,2	24,5-24 4	23
25,8-25,7	18,1	25,1-25,0	20,6	24,4-24,3	23,5
25,7-25,6	18,4	25 0-24,9	20,9	24,3-24,2	24
25.6-25.5	18.7	24 9-24,8	21.1	24,2-24,1	24,5
25,5-25,4	19	24,8-24,7	24,1	24,1-24,0	25

TABELLA VII (*seguito*).

Temperatura	Tempo (in minuti secondi)	Temperatura	Tempo (in minuti secondi)	Temperatura	Tempo (in minuti secondi)
24,0-23,9	25,6	23,2-23,1	30 5	22,4-22,3	36,3
23,9-23,8	26,2	23,1-23,0	31,2	22,3-22,2	37
23,8-23.7	26,8	23.0-22,9	31,9	22,2-22,1	37,7
23.7-23.6	27,4	22,9-22,8	32.6	22.1-22,0	38,4
23,6-23,5	28	22.8-22,7	33,3	22,0-21,9	39,2
23.5-23,4	28.6	22,7-22,6	34	21,9-21,8	40
23,4-23.3.	29,2	22,6-22,5	34,8		
23,3-23,2	29,8	22,5-22,4	35,6		

TABELLA VIII.

Raffreddamento del trimetilcarbinolo.

Termometro centigrado in decimi di grado.

Vedere le indicazioni date nella tabella precedente.

Tempo (in minuti)	Temperatura	Tempo (in minuti)	Temperatura	Tempo (in minuti)	Temperat.
0	31,5	10	27,6	20	24,58
0,30	31,35	10,30	27,45	20,30	24,48
1	31,15	11	27,28	21	24,35
1,30	30,95	11,30	27,1	21,30	24.23
2	30,75	12	26,95	22	24,1
2,30	30,55	12,30	26,7	22,30	24
3	30,35	13	26,55	23	23.9
3,30	30,15	13,30	26,4	23,30	23,8
4	29,95	14	26,23	24	23,7
4 30	29,75	14,30	26,1	24,30	23,6
5	29,5	15	25,92	25	23,5
5,30	29,3	15,30	25,87	25,30	23,4
6	29,1	16	25.65	26	23,3
6,30	28,9	16,30	25,5	26,30	23,2
7	28,7	17	25,37	27	23,1
7,30	28,5	17,30	25,21	27,30	23
8	28,33	18	25,1	28	22,9
8.30	28,15	18,30	24,98	28,30	22.8
9	27,98	19	24,85	29	22,71
9,30	27,8	19,30	24,7	29,30	22,63

TABELLA VIII (*seguito*).

Tempo (in minuti)	Temperatura	Tempo (in minuti)	Temperatura	Tempo (in minuti)	Temperat.
30,30	22,48	38,30	21.38	46,30	20,5
31	22,4	39	21,32	47	20,45
31,30	22,32	39,30	21,25	47,30	20,4
32	22,25	40	2,12	48	20,35
32,30	22,17	40,30	2,115	48,30	20,34
33	22,1	41	21,09	49	20,27
33,30	22,02	41,30	21.03	49,30	20,24
34	21,95	42	20.97	50	20,2
34,30	21,90	42.30	20,9	50,30	20.17
35	21,8	43	20,84	51	20,14
35,30	21,73	43,50	20,79	51,30	20,1
36	21.65	44	20,74	52	20,07
36,30	21,6	44.30	20,7	52.30	20,03
37	21,55	45	20,65	53	20
37,30	21,5	45,30	20,6	53,30	29,96
38	21,44	46	20,55		

Le curve che si riferiscono alle tabelle IV, V e VII sono rispettivamente rappresentate nelle figure 2, 3 e 4 della tavola I. L'andamento della curva 2 appare così diverso da quello della curva 3, non ostante che ambedue si riferiscano alla medesima sostanza, perchè molto differente era nelle due esperienze la velocità del raffreddamento: differenza di velocità dovuta al diverso dislivello fra la temperatura dell'ambiente e quella del liquido raffreddantesi. Abbiamo così voluto operare e riportare ambedue le curve, più che altro per far vedere, con un esempio, quale diversità di resultati si possano avere nelle esperienze di raffreddamento (e specialmente in quelle differenziali) a seconda delle condizioni iu cui lo sperimentatore si pone. E' però importante a notarsi che le dette curve hanno, del resto, andamento assai regolare, e non presentano in alcun punto salti bruschi del genere di quello dovuto al fenomeno Moreschini, ben inteso non tenendo conto di certe deviazioni che si può e si deve ammettere rientrino negli errori di esperienza; nella curva della figura 2 (velocità di raffreddamento assai grande e mantenentesi quasi costante per tutta la durata della determinazione) questi errori sono, per le ragioni già esposte, più manifesti.

E' quindi da preferirsi a parer nostro, in via generale, in cosiffatte

esperienze, una velocità di raffreddamento piccola ad una grande: ossia un piccolo dislivello fra la temperatura del liquido e quella deil'ambiente; ma bisogna aver l'avvertenza di non eccedere troppo neppure in tal senso, ossia di non fare questo dislivello addirittura piccolissimo: altrimenti, per altre regioni, già del resto esposte dal Moreschini e da noi, si possono commettere errori egualmente grandi se non forse maggiori.

Le curve delle figure 3 e 4 nella tavola II si riferiscono alle esperienze in cui dati sono inscritti nelle tabelle VI ed Vili, e tanto l'una quanto l'altra hanno decorso normale. A meno di più fini indagini, il fenomeno Moreschini al punto di fusione sembrerebbe dunque da escludersi anche per il trifenilmetano ed il trimetilcarbinolo. Qualche accenno ad anomalie si avrebbero per il trifenilmetano in vicinanza del punto di congelamento, 87°,8.

Il tisolfato sodico adoperato per queste nuove esperienze di raf freddamento proveniva da C. Erba e fu da noi purificato facendolo più volte cristallizzare a temperatura ambiente (14° circa) dalla sua soluzione satura a caldo. Il suo punto di fusione, ripetutamente determinato in tubicino capillare, è stato trovato a 48°,5; il punto di congelamento, ossia il massimo a cui risale e si ferma la colonna del mercurio del termometro provocando la cristallizzazione dopo aver lasciato soprafondere il corpo sino a bassa temperatura, osservato in provetta con una quantità piuttosto grande di sostanza (circa 80 gr.), si trova a 48°,1.

Determinammo anche nel nostro sale l'acqua di cristallizzazione, con i seguenti risultati:

I. Sostanza grammi 2,8457.

Perdita di peso a 150°-160°: grammi 1,0375.

H_2O per grammo-molecola ($Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ = 248), calc. 90,00, trov. 90,42.

II. Sostanza grammi 3,2877.

Perdita di peso a 150°-160°: grammi 1,1990.

H_2O per grammo-molecola ——— , trov. 90,44.

Riscaldato ulteriormente, il sale comincia a decomporsi, e a 190° tramanda già forte odore di anidride solforosa. Come si vede da queste determinazioni (il fatto che il punto di fusione risulta troppo basso di qualche decimo di grado [1] ce ne dava, del resto, un primo

[1] Lo Gnesotto dà come punto di fusione del tiosolfato sodico idrato 48°,8.

indizio), il nostro sale conteneva ancora una piccolissima percentuale di umidità, non ostante le cure prese nel renderlo esternamente asciutto. Ma una così tenue quantità di sostanza estranea è, in questo genere di esperienze, praticamente trascurabile.

Riportiamo nella seguente tabella i dati di una delle numerose determinazioni differenziali eseguite. La sopraffusione fu sempre perfetta, e si prolungava, volendo, anche alla temperatura ambiente (14°).

TABELLA IX.

Raffreddamento del tiosolfato sodico.

(Punto di congelamento 48°,1).

Sostanza gr. 90 — Riscaldata a 80° circa e subito versata in una provetta di Dewar tenuta in un largo vaso pieno di ghiaccio fondente.

Temperatura	Tempo (in minuti secondi)	Temperatura	Tempo (in minuti secondi)	Temperatura	Tempo (in minuti secondi)
51,5-51,4	11,4	49,4-49,3	11.8	47,3-47.2	12,2
51,4-01,3	11,4	49,3-49.2	11,8	47,2-47,1	12,2
51,3-51,2	11,4	49,2-49,1	11,8	47,1-47,0	12,2
51,2-51,1	11,4	49,1-49,0	11,8	47,0-46,9	12,2
51,1-51,0	11,4	49,0-48,9	11,8	46,9-46,8	12,2
51,0-50,5	11,5	48,9-48,8	11,8	46,8-46,7	12,2
50,9-50,8	11.6	48,8-48,7	11,8	46,7-46,6	12,2
50.8-50,7	11,7	48.7-48,6	11.8	46,6-46,5	12,2
50,7-50.6	11,8	48,6-48,5	11,8	46,5-46,4	12,2
50,6-50,5	11,8	48.5-48,4	11,8	46,4-46,3	12,3
50,5-50,4	11,8	48,4-48.3	11.8	46,3-46,2	12,4
50,4-50,3	11,8	48,3-48,2	11,8	46,4-46,1	12,4
50,3-50,2	11.8	48.2-48.1	11,8	46.1-46,0	12,4
50,2-50,1	11,7	48.1-48,0	11.8	46,0-45,9	12,4
50,1-50,0	11,8	48.0-47.9	11,85	45,9-45,8	12,4
50,0-49,9	11,8	47,9-47,8	11,9	45,8-45,7	16.5
49,9-48,8	11,8	47,8-47,7	11,95	45,7-45,6	12,6
49.8-49,7	11,8	47,7-47,6	12	45,6-45.5	12.6
49,7-49,6	11,8	47,6-47,5	12	45,5-45,4	12,6
49,6-49,5	11,8	47,5-47,4	12		
49,5-49,4	11,8	47,4-47,3	12,1		

La curva che si riferisce ai dati della tabella IX è quella della figura 5 nella tavola I. Nemmeno in questo caso abbiamo da regi-

strare anomalie notevoli nell'andamento del fenomeno. Il raffreddamento avviene con sufficiente regolarità attraverso la temperatura del punto di fusione (e di congelamento) della sostanza. La temperatura alla quale il Bruner [1] trovò, per il tiosolfato sodico idrato, un massimo nel calore specifico, è, secondo i dati riferiti nel citato lavoro, 47°; e quindi resta compresa nei limiti della nostra esperienza. Il fatto di trovare un andamento normale nel raffreddamento là dove si ha invece una forte anomalia nel calore specifico (e si noti, una anomalia che farebbe appunto prevedere un corrispondente rallentamento di temperatura) lascia ancora insoluta la questione se questo disaccordo, che parrebbe certo dovere essere solo apparente, debba addebitarsi a troppa disparità nella finezza dei metodi adoperati per le differenti misure o abbia la sua ragion d'essere in cause non ancora indagate.

Per mettere le cose in chiaro relativamente alla questione suddetta, ecco quali sono i fatti accertati allo stato attuale delle nostre ricerche. Noi troviamo nel raffreddamento del timolo il fenomeno Moreschini, il rallentamento di temperatura; e il Bruner riscontra per questo corpo, sebbene a temperatura più alta, un massimo nel calore specifico. Lo stesso Bruner trova per il tiosolfato sodico alla temperatura di fusione una simile anomalia nel calore specifico, e noi troviamo per esso un andamento affatto normale nel raffreddamento. Non ci sembra che il disaccordo possa dipendere dalla grandezza dell'anomalia, perchè la differenza fra i valori anomali e quelli normali nel calore specifico è dello stesso ordine di grandezza nelle due sostanze, e quindi ci pare che dello stesso ordine (e perciò osservabile con ugual facilità, mettendosi nelle medesime condizioni) dovrebbe essere, sempre parlando delle due suddette sostanze, l'anomalia nel raffreddamento. Anche la velocità che i due corpi dispiegano nel raffreddarsi è preso a poco la stessa, anzi un po' minore per il tiosolfato [2], pel quale dunque il rallentamento, se esistesse, dovrebbe venir più agevolmente osservato.

(1) Loco citato.

(2) Si voglia calcolare, ad esempio, il tempo che impiegherebbero il timolo ed il tiosolfato sodico per raffreddarsi da 48° a 47°,9, per una temperatura dell'ambiente = 36°. La formula da adoperarsi è quella che dànno Nernst e Schoenflies a pag. 149 e seguenti del loro Mathematische Behandung ecc., formula che ha per base l'ipotesi di Newton sul modo in cui un

Si può dunque, a parer nostro, soltanto pensare che la precisione dei due diversi metodi non sia, almeno in tutti i casi, paragonabile, oppure che i due fenomeni possano qualche volta non aver fra loro riscontro; ad ogni modo crediamo che la cosa abbia ancora bisogno di studio.

Secondo poi il lavoro dello Gnesotto [1], questo massimo del calore specifico per il tiosolfato sodico giacerebbe ad una temperatura di qualche grado più alta; ma noi non abbiamo creduto, almeno per ora, opportuno di trasportare in tali limiti le nostre osservazioni, dato il risultato negativo dell'esperienza di cui rendiamo conto, e data la nostra intenzione di ripetere le determinazioni con più esatti mezzi di indagine.

Partendo dall'idea che l'esplicarsi del fenomeno Moreschini fosse dovuto ad un ravvicinarsi delle molecole nel liquido, ad una tendenza alla cristallizzazione che poi verrebbe da cause opposte impedita, abbiamo messo del timolo fuso (contenuto in tubo di vetro chiuso alla fiamma) in termostato mantenuto a 48°,5 (ossia ad una temperatura vicinissima a quella di fusione [2] dalla sostanza, e quindi anche a quella alla quale il fenomeno Moreschini si manifesta), ed ivi lo abbiamo tenuto per circa 9 ore. Ciò è stato ripetuto per parecchie volte, ma la solidificazione della sostanza non si è mai prodotta. Nemmeno, del resto, ripetendo la esperienza nelle medesime

corpo caldo cede il suo calore all'ambiente, che ha la seguente espressione:

$$t = \frac{mc}{k} \ln \frac{\theta_1 - \theta_0}{\theta - \theta_0} .$$

Prendendo per i due liquidi una egual massa m (20 gr. ad esempio), per c i calori specifici dati dal Bruner per i due corpi alla temperatura più vicina a quella assunta nell'esempio presente (c = 0,508 a 47° per il timolo; c = 0,602 a 47° per il tiosolfato sodico); facendo k = 0,0065 (k è la costante, e, in questo caso, la media di alcuni valori tra loro vicini calcolata da un'esperienza riportata dagli autori suddetti), e mettendo $\theta_1 = 48°$, $\theta = 47°,9$, $\theta_0 = 36$, si ottiene che il valore del tempo impiegato dal timolo e dal tiosolfato sodico per discendere in tali condizioni da 48° a 47°,9 è rispettivamente t = 12,4 e t = 14,7. Il tiosolfato sodico è dunque più lento del timolo nel raffreddarsi.

(1) Loc. cit.

(2) Il timolo adoperato aveva il punto di fusione a 49°,4.

condizioni, ma a temperature più basse (45° ; 43°,5 ; 40°,5 ; 31°) è mai avvenuta la cristallizzazione. Anzi, anche negli intervalli fra le suddette osservazioni, e in appresso per un tempo indefinito, il timolo è rimasto perfettamente liquido e limpido, benchè la temperatura del bagno si fosse equilibrata con quella dell'ambiente, che era allora di 19-20 gradi.

Queste esperienze confermano quanto già accennammo nella prima memoria, e portano alla conclusione che il numero dei germi cristallini formantisi, se si formano, in seno al timolo è minimo tanto alla temperatura di fusione quanto a temperature più basse: ciò che servirebbe a spiegare da un lato la facile e prolungata sopraffusione del corpo, e dall'altro starebbe ad indicare che non veri germi cristallini, ma aggregati molecolari di diversa specie (forse più piccoli) o semplici movimenti di attrazione fra le molecole sarebbero la causa determinante il fenomeno Moreschini. Ciò che parlerebbe anche in favore della generalità del fenomeno stesso.

II.

Esperienze ultramicroscopiche.

Le proprietà ottiche dei liquidi che presentano il fenomeno Moreschini, sono certo, per indagare la natura del fenomeno stesso, di una grande importanza. Noi abbiamo voluto cominciare lo studio di tali proprietà con l'osservare se variazioni visibili coi mezzi ultramicroscopiei avvengono nei detti liquidi mentre la temperatura passa per il rispettivo punto di fusione.

Non possedendo un dispositivo con cellula per il liquido e apparecchio per portare il liquido stesso alle diverse temperature, abbiamo dovuto contentarci di eseguire le nostre esperienze adoperando un ottimo microscopico di Zeiss munito di condensatore parabolico di Siedentopf per l'illuminazione su fondo scuro. Una luce potente ci veniva fornita da una lampada di Nernst, il cui getto luminoso, dopo esser passato attraverso una grossa sfera di vetro piena d'acqua (utile anche per assorbire il calore prodotto dall'asticella incandescente della lampada) viene a battere sullo specchietto del microscopio. Con l'uso del condensatore parabolico, che è specialmente adatto all'esame dei più piccoli microbi viventi, e di cui non descriviamo qui il funzionamento, rimandando per questo ai cataloghi

di Zeiss ([1]), vengono messi in evidenza sul campo scuro del microscopio come punti luminosi gli oggetti otticamente più densi che si trovano nel liquido della preparazione. Questa si fa nel modo ordinario tra lama e lamella, e viene rilegata al condensatore per mezzo di olio di cedro.

Noi volemmo prima di tutto fare alcune osservazioni con soluzioni colloidali di metalli e con acqua contenente microrganismi, tanto per assicurarci del buon funzionamento dell'appasecchio, quanto per avere un'idea approssimata della sua potenza, ossia del grado di piccolezza delle particelle che esso era capace di svelare.

Montammo le preparazioni su lamina di vetro dello spessore di 1-1,4 mm., adoperando una piccolissima goccia di liquido, poichè per delle buone osservazioni la distanza fra lama e lamella deve essere la più piccola possibile. Tanto il porta-oggetti quanto il copri-oggetti venivano prima accuratamente detersi con benzolo.

Ecco i resultati delle nostre osservazioni:

1°) Oro colloidale azzurro. Qualche punto grande luminoso mobile su fondo scuro.

2°) Oro colloidale rosso pallido. Molti piccoli punti luminosi muoventisi rapidamente su fondo meno intensamente luminoso.

3°) Acqua di vasca. Globi luminosi sfuggenti quasi dal campo, e rallentanti sempre più i movimenti fino ad arrestarsi (certo protozoarii); altri punti più piccoli immobili; tutto su fondo meno intensamente luminoso.

Per esaminare i liquidi che a noi interessano, e specialmente vedere se essi variano mentre varia la loro temperatura attraverso il punto di fùsione, con l'apparecchio di cui eravamo in possesso non potevamo certo far altro che mettere questi liquidi caldi sulla lastrina porta-oggetti ed osservarli finchè avessero assunto la temperatura dell'ambiente. E così facemmo infatti per l'anetolo e per l'acido acetico, che ben si prestavano allo scopo per avere un punto di fusione non troppo elevato rispetto alla temperatura dell'ambiente ([2]), e che quindi, portati caldi sulla lastrina, avrebbero impiegato un certo tempo a mettersi in equilibrio di temperatura con la stanza, permettendo così all'osservatore di seguire le possibili variazioni producentisi nel loro interno.

([1]) Cari Zeiss, Ultramicroscopie et eclairage à fond noir., n. 4.
([2]) Questa esperienza oscillava allora intorno ai 13 gradi.

Ed ecco quanto potemmo vedere :

1°) *Anetolo* (punto di fusione 21°). Introdotto solido in crogiuolo, scaldato in stufa verso 30°, e portato (una goccia) sul vetrino porta-oggetti. Subito coperto col copri-oggetti, messo l'apparecchio a fuoco e protratta l'osservazione per 15 minuti. Campo scuro con pochi punti luminosi immobili.

Nessuna variazione visibile nel liquido durante l'esperienza. Temperatura della stanza 13°,5. Il liquido, osservato poi con una lente, non mostra traccia di cristallizzazione.

2°) *Acido acetico* (punto di fusione 16°,5). Come per l'anetolo. Campo scuro con molti piccoli punti luminosi immobili. Nessuna variazione visibile nel liquido durante l'esperienza.

Temperatura della stanza 13°,5.

L'acido acetico però, a causa della forte evaporazione che subisce, si lascia in queste condizioni osservare con qualche difficoltà.

Bisogna poi notare che parte dei punti luminosi immobili osservati (e specialmente i più grossi) son forse dovuti a qualche bollicina d'aria che resta sempre nello strato d'olio di cedro che riunisce il condensatore parabolico al porta-oggetti ; o fors'anche dipendono da traccie difficilmente evitabili di polvere. Ad ogni modo, quello che ci sembra di aver messo in chiaro si è che nessuna variazione presentano al loro punto di fusione i nostri liquidi esaminati nelle condizioni suddette : e che tanto l'anetolo quanto l'acido acetico s comportano come mezzi otticamente vuoti. Non si formerebbero in tali liquidi germi cristallini nè al punto di fusione nè per qualche grado poi : o almeno non se ne formerebbero di così grandi da esser resi manifesti col dispositivo ultra-microscopico, tuttavia abbastanza potente, da noi adoperato.

Riassunto.

In questa Memoria:

1°) si è esteso il materiale sperimentale a due sostanze che presentano in grado eminente il fenomeno della sovraffusione, cioè il trifenilmetano e il trimetilcarbinolo ; ma nessuna decisa anomalia si è potuta accertare nelle curve di raffreddamento, sia differenziali che ordinarie : si può dire quindi che queste due sostanze non presentano il fenomeno Moreschini.

2°) Si è di nuovo studiato lo zolfo facendo misure più accurate e tracciando le curve differenziali di raffreddamento; ma le conclusioni restano le stesse di quelle già esposte nella nostra prima memoria.

3°) Si sono ripetute le esperienze sul tiosolfato sodico; ma resta sempre la discordanza tra i dati riferentisi al calore secondo il Bruner, e quelli riferentisi alle curve di raffreddamento, senza che del fenomeno possa darsi per ora una adeguata spiegazione.

4°) Si è dimostrato per il timolo che nessun germe tale da provocare la cristallizzazione esiste allo stato di sovraffusione.

5°) Si è mostrato con osservazioni ultramicroscopiche sull'acido acetico e sull'anetolo, che, passando per il punto di fusione, nessun cambiamento si manifesta nelle sostanze liquide, le quali, anche allo stato sopraffuso, possono considerarsi come liquidi otticamente vuoti (o per dir meglio si comportono come tutti i liquidi omogenei costituiti da una specie chimica), e quindi se germi cristallini si formano essi non sono di grandezza tale da esser rivelati dall'ultramicroscopio.

Pisa — Istituto di Chimica generale della R. Università

Sull' aminoossichetoperinaftindene.

Nota V di G. ERRERA.

In una nota precedente [1] descrissi presso a poco nei seguenti termini la preparazione di un composto risultante dalla azione della fenilidrazina sull'ossichetoperinaftindene.

Se 10 grammi della seconda sostanza ben polverizzata si sospendono in 150 cmc. di acido acetico, si aggiungono quindi 18 cmc. (20 grammi) di fenilidrazina e si riscalda a ricadere a fiamma diretta, avviene tosto una reazione energica. L'ossichetoperinaftindene si discioglie rapidamente e prima ancora che esso sia completamente scomparso il liquido entra in ebollizione e si incominciano a separare delle foglioline gialle; si toglie allora la fiamma e la reazione, che va tanto meglio quanto più è energica, si compie da sè in pochi mi-

(1) Gazz. Chim. Ital., *63*, I, 583 (1913).

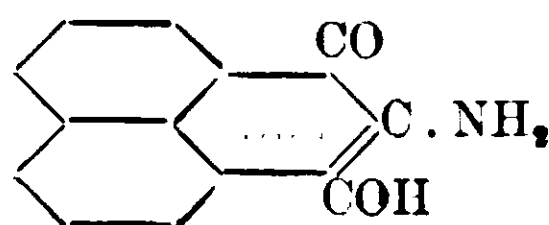
nuti. Si lascia in riposo per qualche ora e il contenuto della bevuta, che si è rappreso in una massa di foglioline cristalline, si getta su filtro e si lava alla pompa, prima con acido acetico, poi abbondantemente con alcool, sino a che questo passi non più bruno ma colorato in giallo chiaro. Nelle operazioni meglio riuscite si ottengono gr. 6,5 di prodotto.

Della nuova sostanza, che mi servì alla preparazione del perinaftindantrione, non potei allora stabilire la natura poichè la mancanza di un solvente acconcio e la conseguente difficile purificazione fecero sì che le prime analisi dessero risultati tra loro discordi. Aggiungi la naturale supposizione, riconosciuta poi falsa, che il composto dovesse contenere il residuo della fenilidrazina, e quindi due atomi di azoto. Nuove analisi però e lo studio di alcuni derivati mi condussero alla conclusione che nella molecola non esiste che un solo atomo di azoto, e che si tratta di un aminoderivato.

Aminoossichetoperinaftindene.

CO

C . NH_2

COH

Le analisi che riporto furono eseguite sopra un prodotto ottenuto partendo da ossichetoperinaftindene molto puro e molto finemente polverizzato, in modo di avere la sicurezza che la reazione fosse completamente avvenuta. I cristalli furono lavati come è detto sopra con molta cura, e disseccati nel vuoto su acido solforico.

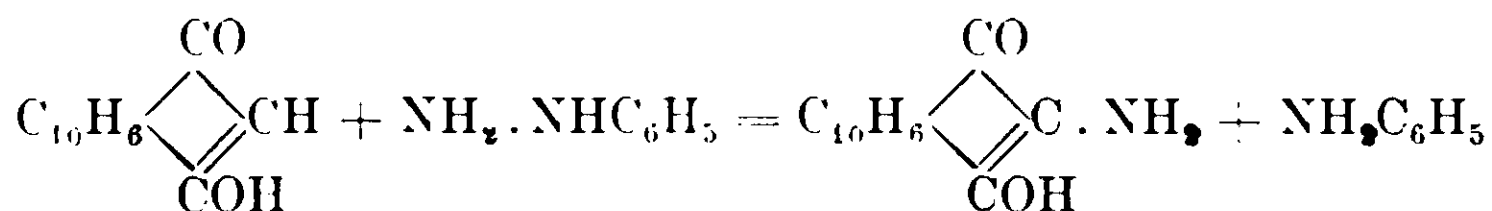
I. Da grammi 0,2493 di sostanza si ebbero gr. 0,0948 d'acqua e gr. 0,6778 di anidride carbonica. Da gr. 0,3048 di sostanza si svilupparono cmc. 16,2 di azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione di 764 mm.

II. Da gr. 0,2416 di sostanza si ebbero gr. 0,0940 d'acqua e gr. 0,6550 di anidride carbonica. Da gr. 0,3371 di sostanza si svilupparono cmc. 18 di azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione di 770 mm.

E in cento parti:

	Trovato:		Calcolato per $C_{13}H_9O_2N$:
	I	II	
C	74,14	73,94	73,93
H	4,22	4,32	4,27
N	6,17	6,25	6,64
O	15,47	15,49	15,16

La nuova sostanza si è formata quindi in virtù della reazione:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\ \diamond\\ COH\end{matrix}\right\rangle CH + NH_2.NHC_6H_5 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\ \diamond\\ COH\end{matrix}\right\rangle C.NH_2 + NH_2C_6H_5$$

e la fenilidrazina ha agito in questo caso da ossidante, poichè la formazione dello stesso prodotto a partire dalla ammoniaca dovrebbe avvenire con sviluppo di idrogeno. Processi di ossidazione analoghi si verificano anche in altri gruppi, del pirazolo, degli zuccheri, però nessun altro caso è a mia conoscenza in cui la ossidazione sia accompagnata dalla introduzione del radicale amidico.

L'aminoossichetoperinaftindene cristallizza in foglioline splendenti color bruno d'oro che verso i 260° si decompongono annerendo prima di fondere; è pochissimo solubile nei solventi ordinari, l'acqua a caldo si colora leggermente in violaceo e più intensamente in presenza di carbonati alcalini. Gli idrati alcalini lo disciolgono facilmente con colore violetto intenso, e gli acidi lo riprecipitano apparentemente inalterato; alla lunga però la soluzione si decompone lasciando depositare una sostanza nera. Si discioglie nell'acido solforico concentrato a freddo e negli acidi diluiti a caldo con colore giallo, o rossastro, a seconda della concentrazione. È rimarchevole la sua grande solubilità a caldo nella aldeide benzoica; si separano per raffreddamento degli aghi ranciati costituiti probabilmente da un prodotto di addizione colla aldeide, prodotto pochissimo stabile perchè trattato anche a freddo con alcool ridà il composto primitivo. Ho tentato in vari modi, ma sempre invano, di ottenere un prodotto di condensazione; se per esempio si fa bollire la soluzione con anidride acetica, è questa sola che agisce nel modo che sarà indicato più innanzi.

Come l'aminoderivato si decomponga per ebollizione prolungata con alcool contenente acido solforico (10 %) fu già detto nella memoria sopracitata. Da un lato risulta per sostituzione del gruppo

amidico coll'ossidrile il diossichetoperinaftindene che rimane disciolto, dall'altro, e in maggior quantità, una sostanza bruna cristallina che si precipita, della quale allora non mi occupai, ma il cui studio, ripreso più tardi, mi ha condotto ai seguenti risultati:

I. Da gr. 0,1960 di sostanza si ebbero gr. 0,0663 d'acqua e gr. 0,5801 di anidride carbonica. Da gr. 0,2387 di sostanza si svilupparono cmc. 7,1 di azoto alla temperatura di 21° ed alla pressione di 760 mm.

II. Da gr. 0,2211 di sostanza si ebbero gr. 0,0707 d'acqua e gr. 0,6555 di anidride carbonica. Da gr. 0,3056 di sostanza si svilupparono cmc. 9,4 di azoto alla temperatura di 24° ed alla pressione di 762 mm.

E in cento parti:

	Trovato: I	II	Calcolato per $C_{26}H_{13}NO_3$:
C	80,71	80,86	80,62
H	3,75	3,55	3,36
N	3,38	3,44	3,62
O	12,16	12.15	12,40

Dalla analisi si deduce che la sostanza proviene dalla condensazione di una molecola dell'aminocomposto inalterato e di una del diossichetoperinaftindene con eliminazione di due d'acqua:

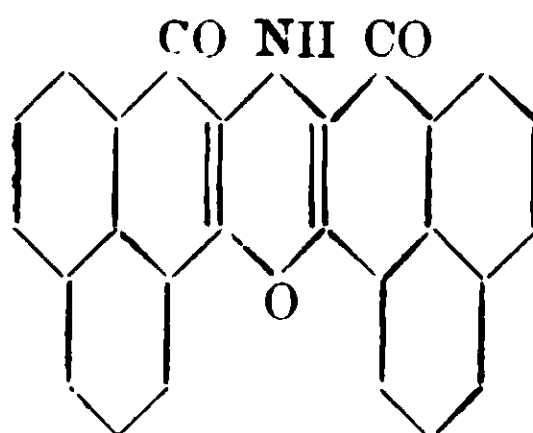
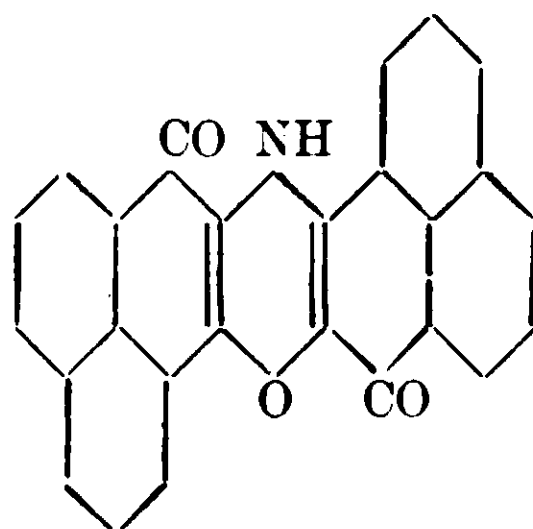
$$C_{13}H_9N_2 + C_{13}H_8O_3 = C_{26}H_{13}NO_3 + 2H_2O$$

ciò che rende assai probabile una delle due seguenti formole di struttura:

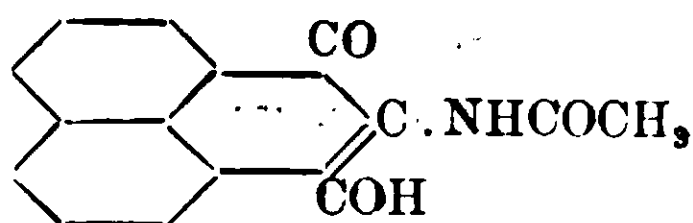
CO NH

O CO

CO NH CO

O

La sostanza non si discioglie nelle basi, difficilmente nei solventi ordinari; nella nitrobenzina è molto solubile a caldo, poco a freddo, nello xilene poco a caldo, pochissimo a freddo; le soluzioni sono colorate in violetto sporco. Cristallizza in aghetti o laminette nero azzurre, le quali non fondono che ad elevatissima temperatura, al disopra dei 300°.

Acetilaminoossichetoperinaftindene.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} CO \\ \end{cases} C.NHCOCH_3 \quad (\text{CO, C.NHCOCH}_3, \text{COH})$$

Si prepara facilmente disciogliendo a caldo l'aminoderivato (2 gr.) in un grande eccesso di anidride acetica (5 gr.) portando alla ebollizione e lasciando subito raffreddare. Il liquido rosso si rapprende in una massa cristallina rosso bruna, si aggiunge alcool e si fa bollire; per raffreddamento si depositano degli aghi ranciati che fondono alla temperatura corretta di 191°-192°.

Da gr. 0,2433 di sostanza si ebbero gr. 0,0971 d'acqua e gr. 0,6359 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2586 di sostanza si svilupparono cmc. 12,7 di azoto alla temperatura di 24° ed alla pressione di 758 mm.

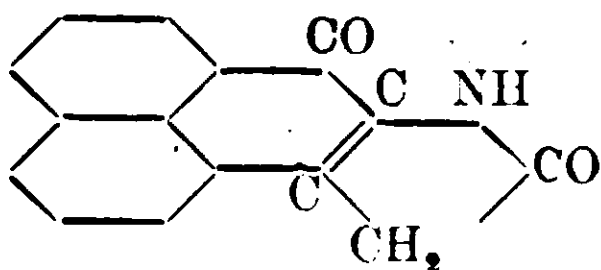
E in cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_{11}NO_3$: C 71,14; H 4,35; N 5,53; O 18,97.

Trovato: C 71.28; H 4,43; N 5,47; O 18,82.

La sostanza è abbastanza solubile nel benzolo, poco nell'alcool, meno ancora nella benzina di petrolio e nell'acqua; si discioglie facilmente nei carbonati alcalini dando un liquido giallo da cui viene riprecipitata per l'aggiunta di un acido.

Anidroacetilaminoossichetoperinaftindene.

(CO, C NH, CO, C, CH₂)

Se invece di lasciar subito raffreddare la soluzione dell'aminoderivato nell'anidride acetica, la si fa bollire a lungo, per raffreddamento non si deposita più nulla, e l'aggiunta d'acqua determina la

formazione di un precipitato giallo che si purifica cristallizzandolo prima dell'acqua, poi dal benzolo e finalmente dalla ligroina.

Da gr. 0,2257 di sostanza si ebbero gr. 0,0804 d'acqua e gr. 0,6341 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2379 di sostanza si svilupparono cmc. 12,6 di azoto alla temperatura di 22° ed alla pressione di 758 mm.

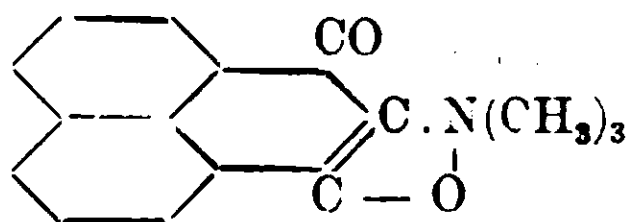
E in cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_9NO_2$: C 76,60; H 3,83; N 5,96; O 13,62.

Trovato: C 76,62; H 3,96; N 5,98; O 13,44.

Dalla analisi emerge che la nuova sostanza proviene dal derivato acetilico per eliminazione d'una molecola d'acqua, e poichè essa è insolubile nelle basi, l'ossidrile deve aver preso parte alla reazione, quindi la formula di struttura scritta sopra. Si discioglie poco nell'acqua e nella ligroina, da cui si deposita in aghetti gialli che fondono alla temperatura corretta di 185°-186°, molto meglio nella benzina, e se ne separa in aghi o cristallini tavolari giallo rossastri che probabilmente contengono benzina di cristallizzazione poichè sfioriscono all'aria. È molto solubile nell'alcool e nell'acido acetico, e le soluzioni presentano una leggiera fluorescenza verde.

Betaina dell'aminoossichetoperinaftindene.

CO
C . $N(CH_3)_3$
C — O

Se all'aminoderivato sospeso in acqua resa alcalina con idrato potassico si aggiunge solfato di metile e si sbatte, si nota un innalzamento notevole di temperatura e il colore passa subito dal violetto al giallo bruuo. Affinchè la reazione sia completa si deve insistere molto sulla azione del solfato di metile, che si continua ad aggiungere per porzioni alternate con idrato potassico in modo che il liquido rimanga sempre alcalino. Mentre la reazione procede la soluzione, dapprima limpida, si va intorbidando.

Si aggiunge alla fine una grande quantità di idrato potassico solido che determina la separazione completa del prodotto, mescolato a solfato potassico; si filtra su lana di vetro, si dissecca in istufa e si estrae con benzolo; si cristallizza dal benzolo o meglio da un mi-

scuglio di esso con benzina di petrolio. Il rendimento è buono poichè da 20 gr. di aminoderivato si ottennero 19 gr. di prodotto, circa cioè l'80 % della quantità teorica.

I. Da gr. 0,2264 di sostanza si ebbero gr. 0,1233 d'acqua e gr. 0,6265 di anidride carbonica. Da gr. 0,3974 di sostanza si svilupparono cmc. 18,6 di azoto alla temperatura di 14° ed alla pressione di 769 mm.

II. Da gr. 0,2153 di sostanza si ebbero gr. 0,1168 d'acqua e gr. 0,5957 di anidride carbonica. Da gr. 0,3330 di sostanza si svilupparono cmc. 15,3 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione di 758 mm

E in cento parti:

	Trovato:		Calcolato per $C_{16}H_{15}NO_2$:
	I	II	
C	75,47	75,46	75,89
H	6,05	6,03	5,93
N	5,51	5,23	5,53
O	12,94	13,28	12,65

La sostanza cristallizza in lamine piuttosto grosse, opache, di color giallo bruno, che spandono un leggiero odore di trimetilammina e fondono alla temperatura corretta di 187°-188°. Si discioglie facilmente nell'acqua a caldo, a freddo poi si separa lentamente ma quasi completamente; è molto solubile nell'alcool, abbastanza nel benzolo, pochissimo nella ligroina; si combina agli acidi ed il cloridrato cristallizza in aghi gialli.

La determinazione dell'ossimetile col metodo di Zeisel diede risultati negativi; dopo raffreddamento l'acido iodidrico si trovò riempito di cristalli aghiformi che furono riconosciuti per ossichetoperinaftindene.

Tale comportamento dimostra che tutti i metili sono direttamente legati all'azoto, e che quindi la base si deve considerare come una betaina.

Palermo — Istituto Chimico della R. Università.

Calconi e idrocalconi.

Nota IV di G. BARGELLINI e LYDIA MONTI.

Continuando le ricerche riferite in alcune Note precedenti [1] intorno ai calconi, sostanze coloranti gialle che contengono il gruppo

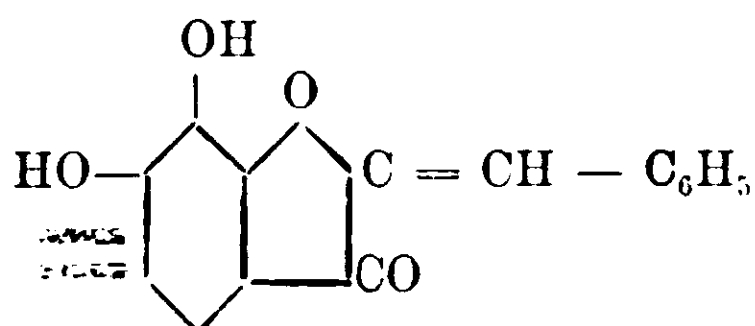
$$R-CO-CH=CH-R'$$

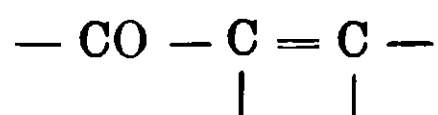
descriviamo ora altri esempi della proprietà che hanno queste sostanze di poter esser trasformate per idrogenazione in presenza di nero di platino o di palladio, in idrocalconi, sostanze scolorate contenenti il gruppo

$$R-CO-CH_2-CH_2-R'$$

Le idrogenazioni, come quelle descritte nelle Note precedenti, sono state eseguite facendo passare una corrente di idrogeno puro attraverso la soluzione alcoolica del calcone che conteneva sospeso il nero di palladio, finchè il liquido era scolorato, oppure, meglio, agitando la medesima soluzione col nero di palladio sospeso in una atmosfera di idrogeno sotto leggera pressione, finchè questo non veniva più assorbito e misurando infine il volume dell'idrogeno che restava : così si poteva seguire l'andamento quantitativo della reazione.

Dopo aver descritta nella parte sperimentale la preparazione e la idrogenazione di alcuni calconi, descriveremo infine ancora l'idrogenazione del diossi-benzal-cumarone, sostanza che per la sua struttura, ha molta analogia coi calconi

```
          OH
          |   O
        /\ / \
  HO—  |  |   C = CH — C6H5
       |  |___|CO
        \/
```

Sebbene in questo composto il cromoforo

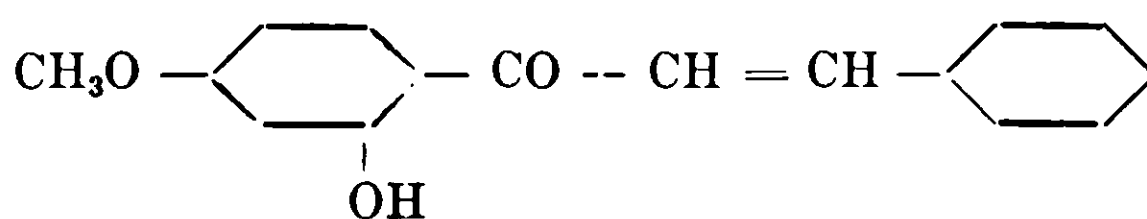
$$-CO-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-$$

[1] Bargellini e Bini, Gazz. chim. ital., *41* (1) 435 (1911) — C. B. 1912 (1) 826.
Bargellini e Finkelstein, Gazz. chim. ital.. *42* (2) 417 (1912) — C. B. 1913 (1) 294.
Bargellini e Martegiani, Gazz. chim. ital., *42* (2) 427 (1912) — C. B. 1913 (1) 295.

entri in parte a costituire un anello (il gruppo — CO — ciclostatico, il gruppo — C = C — streptostatico [1]) l'idrogenazione avviene come nei calconi : si satura cioè il doppio legame soltanto e, nelle condizioni in cui abbiamo eseguita l'esperienza, si può far rimanere inalterato il gruppo — CO — .

PARTE SPERIMENTALE.

I. — *2'-ossi-4'-metossi-calcone*

Benzal-peonolo

$$CH_3O - C_6H_3(OH) - CO - CH = CH - C_6H_5$$

Si prepara col metodo indicato da Emilewicz e v. Kostanecki [2] aggiungendo NaOH in soluzione acquosa al 50 % ad una soluzione alcoolica di aldeide benzoica e di peonolo (etere monometilico del 2-4-diossi-acetofenone). Lasciando stare la mescolanza in un luogo caldo, si deposita il prodotto della reazione giallo cristallino. Si riprende con acido cloridrico diluito, si filtra e si fa cristallizzare dall'alcool. Fonde a 106-108°.

2'-ossi-4'-metossi-idrocalcone. — Si ottiene facendo passare una corrente di idrogeno attravero la soluzione alcoolica di benzal-peonolo in presenza di nero di palladio. Quando la soluzione, che prima era gialla, è divenuta scolorata, si separa per filtrazione il nero di palladio e si fa distillare l'alcool. Rimane come residuo l'idrocalcone quasi puro.

Quando si fa assorbire idrogeno sotto leggera pressione al calcone sciolto nell'alcool in presenza di nero di palladio, 1 gr. di sostanza assorbe 90 cc. di H (calcolato 88 cc.).

L'idrocalcone si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool caldo. Aghetti bianchi fusibili a 103-104°.

Sostanza gr. 0,1787 ; CO_2 gr. 0,4902 ; H_2O gr. 0,1019.

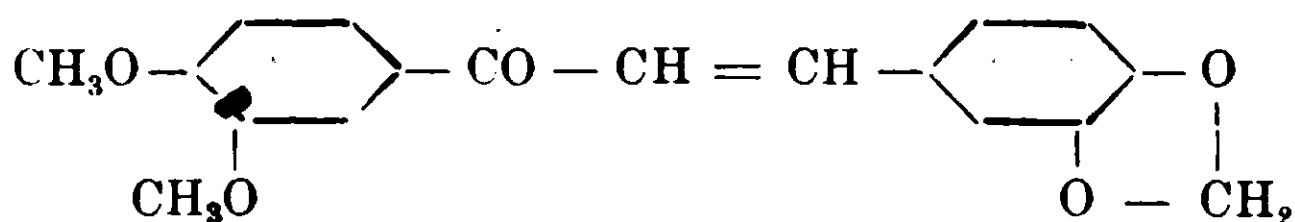
Donde %	Trovato	C 74,80	H 6,33.
$C_{16}H_{16}O_3$	Calcolato	C 75,00	H 6,25.

(1) Zwayer e v. Kostanecki, B., *41*, 1336 (1908).
(2) Emilewicz e v. Kostanecki, B., *31*, 698 (1898) — B., *32*, 311 (1899).

La sostanza si scioglie facilmente nell'alcool, etere, acetone, cloroformio, benzolo ed acido acetico.

Nell'insieme dei suoi caratteri è identico al 2'-ossi-4'-metossi-idrocalcone ([1]) ottenuto eterificando con solfato dimetilico il 2'-4'-diossi-idrocalcone, che era stato preparato per condensazione dell'acido idrocinnamico colla resorcina in presenza di cloruro di zinco fuso.

II. — *3-4-metilen-diossi-3'-4'-dimetossi-calcone.*

$$\begin{array}{l} CH_3O-C_6H_3(OCH_3)-CO-CH=CH-C_6H_3\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!\!>CH_2 \end{array}$$

Si prepara prima il 3-4-dimetossi-acetofenone col metodo indicato da Bouveault ([2]) facendo agire il cloruro di acetile sul veratrolo disciolto nel solfuro di carbonio, in presenza di cloruro di alluminio sublimato. Il prodotto ottenuto bolle a 205-207° (10-15 mm.) e fonde a 49-50° ([3]).

Il 3-4-metilen-diossi-3'-4'-dimetossi-calcone, che ancora non era conosciuto, si prepara aggiungendo 20 cc. di una soluzione acquosa al 50 % di NaOH ad una soluzione di 4 gr. di 3-4-dimetossi-acetofenone e gr. 3,3 di piperonalio in 20 cc. di alcool. La mescolanza che prende subito un colore giallo-chiaro viene mantenuta in un luogo caldo e agitata spesso.

Dopo qualche tempo si deposita una sostanza solida di color giallo chiaro. Si riprende con acido cloridrico diluito, si raccoglie su filtro e si fa cristallizzare dall'alcool caldo. Fonde a 140-142°.

Sostanza gr. 0.2287 ; CO_2 gr. 0,5776 ; H_2O gr. 0,1095.

Donde %	Trovato	C 68,88	H 5,32.
$C_{18}H_{16}O_5$	Calcolato	C 69.23	H 5,12.

Questo calcone si scioglie facilmente a caldo nell'alcool, nell'acetone e nel benzolo.

([1]) **Bargellini e Marantonio, Gazz. chim. ital., *38* (2) 514 (1908). In questa nota, però, per un errore di trascrizione, sono stati scambiati i punti di fusione dell'etere monometilico e dell'etere dimetilico. L'etere monometilico si fondeva a 103-104°, l'etere dimetilico a 74-75°.**

([2]) **Bouveault, Bl., (3) *17*, 1021 (1897).**

([3]) **Neitzel, B., *24*, 2864 (1891).**

Con acido solforico concentrato dà una colorazione rossa intensa.

3-4-metilen-diossi-3'-4'-dimetossi-idrocalcone. — Si prepara idrogenando nella maniera sopra indicata, in presenza di nero di palladio, il calcone corrispondente sciolto nell'alcool.

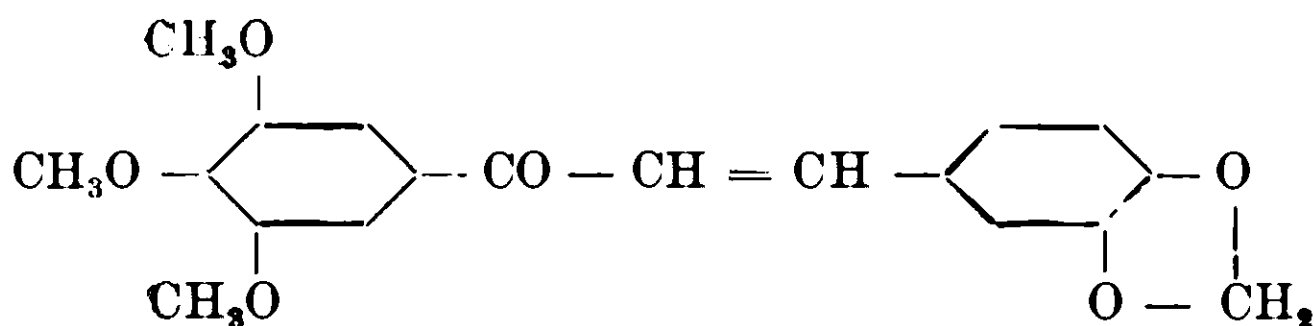
Si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool caldo. Aghi lanosi bianchi. Fonde a 98-100°.

Sostanza gr. 0,2700; CO_2 gr. 0,6790; H_2O gr. 0,1433.

Donde °/₀	Trovato	C 68,51	H 5,88.
$C_{18}H_{18}O_5$	Calcolato	C 68,79	H 5,73.

Si scioglie molto facilmente nell'alcool e nel benzolo.

III. — *3-4-metilen-diossi-3'-4'-5'-trimetossi-calcone.*

```
       CH3O
        |
CH3O —< benzene >— CO — CH = CH —< benzene >— O
        |                              |      |
       CH3O                            O  —  CH2
```

Si prepara aggiungendo una soluzione di 10 gr. di NaOH in 10 gr. di acqua ad una soluzione alcoolica calda di gr. 1,65 di piperonalio e gr. 2,3 di 3-4-5-trimetossi-acetofenone, fusibile a 72°, preparato nella maniera indicata da Mauthner (1).

Si separa subito una sostanza oleosa che dopo poco tempo si rapprende in una massa cristallina gialla: si riprende con acido cloridrico diluito e si raccoglie su filtro. Dall'alcool caldo si deposita cristallino di color giallo chiaro. Fonde a 118-120°.

Sostanza gr. 0,2400; CO_2 gr. 0,5861; H_2O gr. 0,1205.

Donde °/₀	Trovato	C 66,60	H 5,57.
$C_{19}H_{18}O_6$	Calcolato	C 66,66	H 5,26.

Si scioglie facilmente nell'alcool, benzolo, cloroformio, acetone.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con bellissima colorazione rossa.

3-4-metilen-diossi-3'-4'-5'-trimetossi-idrocalcone. — Si ottiene facendo passare una corrente di idrogeno attraverso la soluzione alcoolica del calcone in presenza di nero di palladio. L'idrogenazione

(1) Mauthner, J. pr. Ch., 82, 278 (1910).

avviene rapidamente: in meno di mezz'ora la soluzione alcoolica diviene scolorata. Allora si filtra e si fa distillare l'alcool.

Il prodotto della reazione è una sostanza bianca cristallina che si purifica facendola cristallizzare dall'alcool diluito. Foglie scolorate. Fonde a 96-98°.

Sostanza gr. 0,2635; CO_2 gr. 0,6405; H_2O gr. 0,1429.

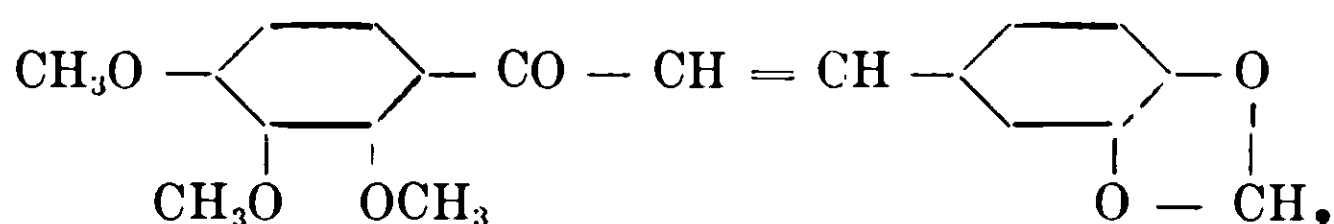
Donde °/₀ Trovato C 66,29 H 6,02.

$C_{19}H_{20}O_6$ Calcolato C 66,27 H 5,81.

E' molto facilmente solubile nell'alcool, acetone, cloroformio.

IV. — *3-4-metilen-diossi-2'-3'-4'-trimetossi-calcone*

$CH_3O - C_6H_2(OCH_3)(OCH_3) - CO - CH = CH - C_6H_3 <(O)(O)> CH_2$

(CH₃O —⟨ ⟩— CO — CH = CH —⟨ ⟩— O; sotto il primo anello: CH₃O, OCH₃; sotto il secondo: O — CH₂)

Si ha, facendo agire una soluzione di NaOH al 50 °/₀ sulla soluzione alcoolica di gr. 1,65 di piperonalio e gr. 2,3 di 2-3-4-trimetossi-acetofenone, fusibile a 14-15° [1].

Si deposita una sostanza solida di colore giallo chiaro: si riprende con acido cloridrico diluito, si filtra e si fa cristallizzare dall'alcool. Aghi prismatici gialli. Fonde a 97-98°.

Sostanza gr. 0,2303; CO_2 gr. 0,5609; H_2O gr. 0,1119.

Donde °/₀ Trovato C 66,42 H 5,39.

$C_{19}H_{18}O_6$ Calcolato C 66,66 H 5,26.

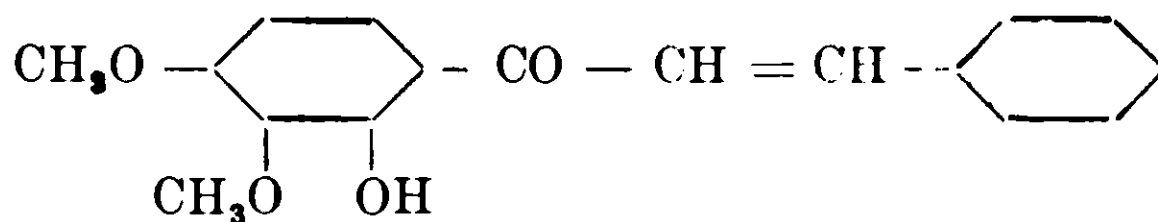
Si scioglie facilmente nell'alcool, acetone, benzolo, cloroformio.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa.

Questo calcone si può idrogenare, come i precedenti, in presenza di nero di palladio, ma l'idrocalcone corrispondente è oleoso: non l'abbiamo potuto purificare perchè distillato, anche a pressione ridotta, si decompone.

V. — *2'-ossi-3'-4'-dimetossi-calcone*

$CH_3O - C_6H_2(OCH_3)(OH) - CO - CH = CH - C_6H_5$

(CH₃O —⟨ ⟩— CO — CH = CH —⟨ ⟩; sotto il primo anello: CH₃O, OH)

Si prepara come indicarono Woker, v. Kostanecki e Tambor [2].

[1] Blumberg e v. Kostanecki, B., *36*, 2191 (1903). Mannich e Hahn, B., *44*, 1551 (1911).

[2] Woker, v. Kostanecki e Tambor, B., *36*, 4238 (1903).

aggiungendo 10 gr. di NaOH al 50 °/₀ ad una soluzione alcoolica calda di gr. 2,7 di benzaldeide e gr. 5 di 2-ossi-3-4-dimetossi-acetofenone (gallacetofenon-dimetil-etere).

Si ha una vivace reazione e la massa assume una colorazione rosso-ciliegia. Si agita finchè il liquido si rapprende in una massa solida rossa, si aggiunge acido cloridrico diluito, si filtra e si fa poi cristallizzare il prodotto da alcool diluito. Aghetti gialli. Fonde a 98°.

Potemmo ottenere questo medesimo calcone facendo agire l'idrato sodico sul *7-8-dimetossi-flavanone.*

Per preparare tale flavanone si scioglie il calcone (gr. 5) in 100 cc. di alcool e dopo aver aggiunto 70 cc. di acido solforico diluito (150 p. di acqua e 50 p. di acido solforico conc.) si fa bollire a ricadere per 24 ore. Per raffreddamento si deposita il flavanone mescolato con una piccola quantità del calcone inalterato: si possono però separare mettendo a profitto la maggiore solubilità del calcone nell'alcool.

Il flavanone è in aghetti bianchi. Fonde a 114-115°.

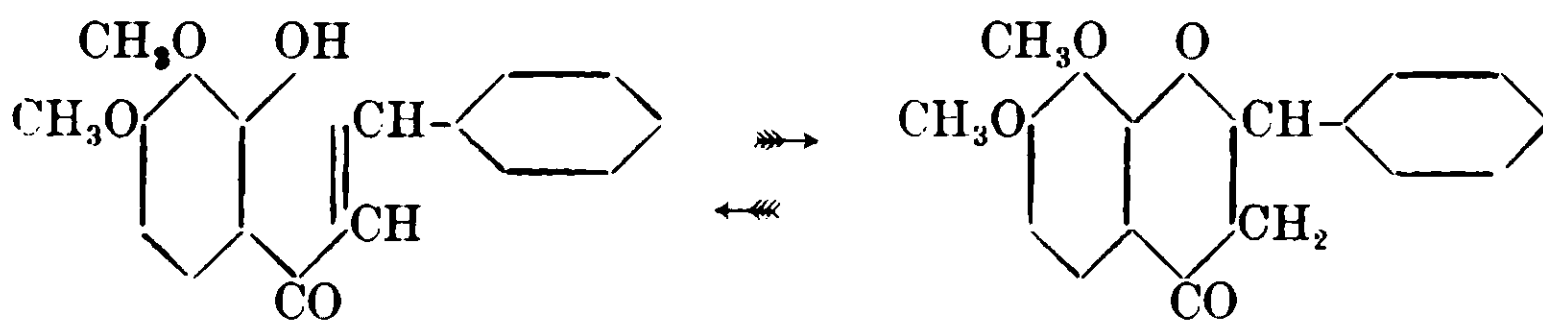
Aggiungendo una soluzione calda di idrato sodico al 50 °/₀ ad una soluzione alcoolica calda del flavanone, questo si trasforma subito nel calcone precedentemente descritto, fusibile a 98°, del quale fu fatta un'analisi.

Sostanza gr. 0,2058; CO_2 gr. 0,5390; H_2O gr. 0,1053.

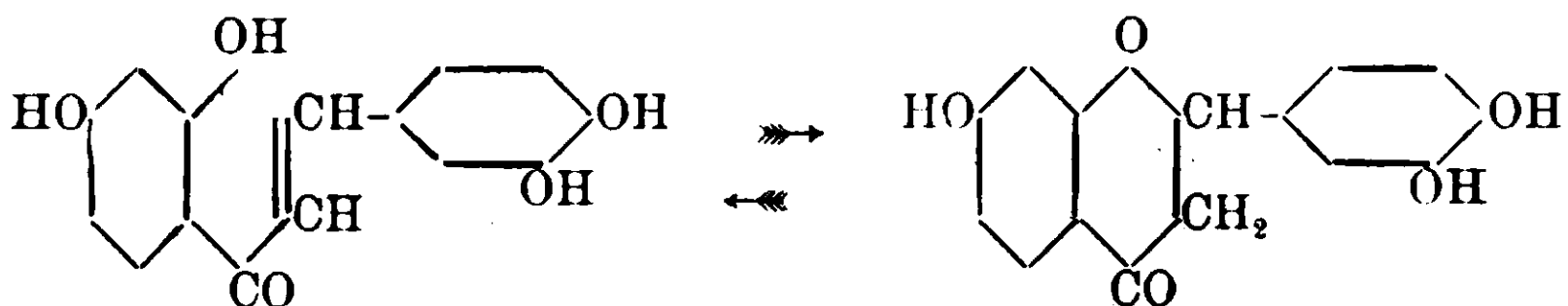
Donde °/₀ Trovato C 71,43 H 5,68.

$C_{17}H_{16}O_4$ Calcolato C 71.83 H 5,63.

Il 2'-ossi-3'-4'-dimetossi-calcone per azione degli acidi si trasforma dunque in 7-8-dimetossi-flavanone e questo per azione degli alcali rigenera il calcone corrispondente:

CH_3O OH / CH_3O — CH— / CH / CO ⇄ CH_3O O / CH_3O — CH— / CH_2 / CO

Ora, mentre era noto che tutti i calconi con un ossidrile in posizione orto al —CO— sono capaci di trasformarsi in flavanoni per azione degli acidi (cloridrico o solforico) era conosciuto soltanto un

caso della trasformazione inversa di un flavanone in calcone per azione degli alcali. Perkin e Hummel [1] nel loro studio intorno alle sostanze coloranti gialle della Butea frondosa (*buteina e butina*) avevano osservato, cioè, che la buteina (3-4-2'-4'-tetraossi-calcone) per azione degli acidi si trasforma in butina (7-3'-4'-triossi-flavanone) e che viceversa la butina per azione degli alcali si trasforma in buteina:

OH — HO — CH — OH — CH — OH — CO ⇄ O — HO — CH — OH — CH_2 — OH — CO

Avendo noi constatato un altro caso di trasformazione di un flavanone in calcone per azione degli alcali, si può ben pensare che tale reazione sia una proprietà generale dei flavanoni.

2'-ossi-3'-4'-dimetossi-idrocalcone. — Si forma facendo passare idrogeno in presenza di nero di palladio attraverso la soluzione alcoolica del calcone precedentemente descritto. Quando la soluzione è decolorata, si separa per filtrazione il nero di palladio e si fa distillare l'alcool. Il residuo si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool diluito.

Aghetti bianchi splendenti. Fonde a 80-82°.

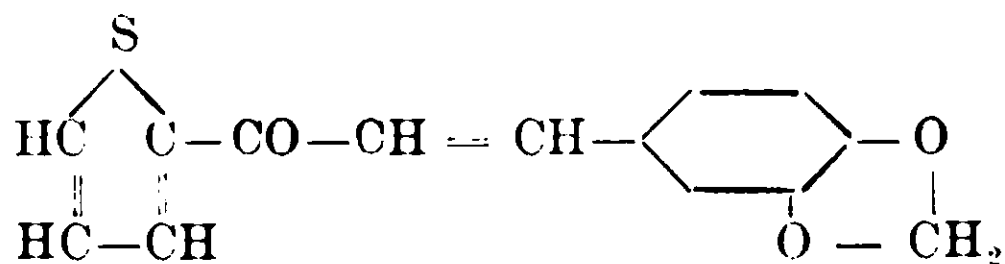
Sostanza gr. 0,3593; CO_2 gr. 0,9403; H_2O gr. 0,2028.

Donde % Trovato C 71,37 H 6,27.

$C_{17}H_{18}O_4$ Calcolato C 71.32 H 6,29.

Si scioglie molto facilmente nell'alcool, benzolo, cloroformio, acetone.

VI. — *Piperonal-acetotienone.*

S — HC — C—CO—CH = CH— —O — HC—CH — O — CH_2

Si prepara aggiungendo 10 cc. di una soluzione di idrato sodico al 50 % alla soluzione di 6 gr. di piperonalio e 5 gr. di acetotienone

[1] Perkin e Hummel, Soc., 85, 1459 (1904).

(Kahlbaum) in 20 cc. di alcool caldo. Si deposita dapprima una sostanza oleosa gialla chiara che dopo poco tempo si rapprende in una melma cristallina gialla. Dopo qualche ora si aggiunge acido cloridrico diluito, si filtra e si fa cristallizzare il prodotto dall'alcool diluito caldo. Si deposita per raffreddamento in scagliette di color giallo chiaro. Fonde a 127-129°.

Sostanza gr. 0,2169 dettero gr. 0,5180 di CO_2 e gr. 0,0820 di H_2O.

Sostanza gr. 0,2923 bruciata con HNO_3 nell'apparecchio Gasparini [1] dettero gr. 0.2602 di $BaSO_4$.

Donde %: Trovato C 65.13 H 4,20 S 12,21.

$C_{14}H_{10}O_3S$ Calcolato C 65,11 H 3,87 S 12,40.

Si scioglie facilmente nell'alcool, benzolo e altri solventi organici. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione rossa.

Il piperonal-acetotienone si può idrogenare facilmente come tutti gli altri calconi, facendo passare una corrente di idrogeno attraverso alla sua soluzione alcoolica in presenza di nero di palladio. Quando la soluzione è scolorata, si filtra e si fa distillare l'alcool. Il residuo oleoso si solidifica dopo lunga permanenza in un essiccatore.

Il prodotto della reazione si purifica facendolo cristallizzare per cauta aggiunta di acqua alla sua soluzione alcoolica fredda. Si ottiene così l'idrocalcone in bellissimi cristalli tabulari bianchi, fusibili a 50-52°.

Sostanza gr. 0,2079 dettero gr. 0,4927 di CO_2 e gr. 0,0904 di H_2O.

Sostanza gr. 0,3338 bruciata con HNO_3 nell'apparecchio Gasparini dettero gr. 0,2916 di $BaSO_4$.

Donde %: Trovato C 64.63 H 4,78 S 12,01.

$C_{14}H_{12}O_3S$ Calcolato C 64,61 H 4,61 S 12,30.

Si scioglie facilmente nell'alcool, etere, acetone, cloroformio.

Nell'acido solforico conc. non si scioglie, ma i cristallini della sostanza si colorano in rosso granato scuro.

È notevole la facilità con la quale il piperonal-acetotienone può assorbire due atomi di idrogeno per dare questo idrocalcone, mentre, com'è noto [2], il tiofene libero rende inattivo il nero di platino o di palladio.

[1] Gasparini, Gazz. Chim. Ital., *37* (2) 426 (1907).
[2] Willstätter e Hatt. B., *45*, 1471 (1912).

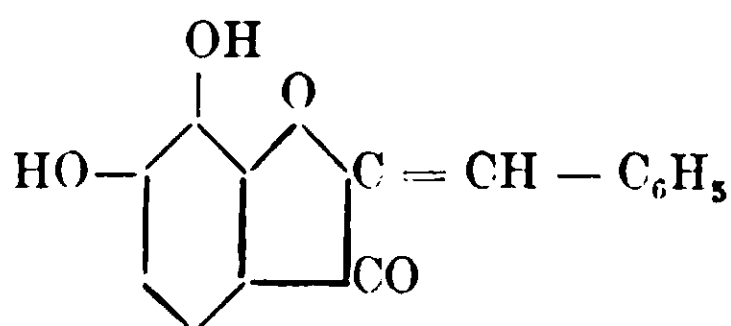
Il piperonal-acetotienone, contenente l'anello del tiofene, si comporta dunque nell'idrogenazione come i calconi contenenti gli anelli del furano e del pirrolo, descritti in una Nota precedente: il doppio legame del cromoforo — CO — CH = CH — si idrogena molto più rapidamente dei doppi legami degli anelli e si possono facilmente ottenere gli idrocalconi, senza idrogenare i nuclei del furano, del pirrolo e del tiofene.

VII. — *Diossi-benzal-cumarone.*

OH

O

HO— C = CH — C_6H_5

CO

Si prepara col metodo indicato da Friedländer [1] aggiungendo 20 cc. di soluzione di KOH al 50 $^0/_0$ ad una soluzione di cloracetopirogallolo (gr. 9,7) e di aldeide benzoica (gr. 5,1) in 50 cc. di alcool e 50 cc. di acqua. Il liquido si colora in rosso violetto intenso.

Dopo circa mezz'ora si acidifica con acido solforico diluito e si filtra: il prodotto si fa cristallizzare più volte dall'alcool diluito bollente. Foglie di color giallo vivo. Fonde a 221°.

Diossi-benzil-cumarone. — 3 gr. di diossi-benzal-cumarone sciolti in 50 cc. di alcool in presenza di circa 1 gr. di nero di palladio, assorbono in breve tempo 280 cc. di idrogeno (calcolato per due atomi di idrogeno, 262 cc.).

Si filtra la soluzione quasi scolorata, per separare il nero di palladio e si fa distillare l'alcool. Il residuo si fa cristallizzare da acido acetico diluito: si deposita così il prodotto in bellissimi cristallini di color giallo chiaro.

Fonde a 120° circa. Riscaldato a 100° perde in peso, diventa di colore bianco sporco e il punto di fusione si innalza fino a 160-164°.

Gr. 0,4323 di sostanza fusibile a 120°, per riscaldamento a 100° fino a peso costante persero gr. 0,0155.

Donde $^0/_0$: Trovato 3,58.

Calcolato per $C_{15}H_{12}O_4 + {}^1/_2\, H_2O$: H_2O 3,40.

(1) Friedländer e Rüd', B., 29, 879 (1896), Kesselkaul e v. Kostanecki, B., 29, 1886 (1896), Friedländer e Löwy, B., 29, 2489 (1896).

La sostanza fusibile a 160-164° fu seccata nel vuoto a 110° fino a peso costante e analizzata. In queste condizioni però la sostanza comincia a alterarsi: per questo le analisi non sono molto buone.

Sostanza gr. 0,2538; CO_2 gr. 0,6510; H_2O gr. 0,1133.

Sostanza gr. 0,2391; CO_2 gr. 0,6195; H_2O gr. 0,1045.

Donde %:	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{12}O_4$
C	69,96 — 70,57	70,31
H	4,96 — 4,85	4,68

Si scioglie facilmente nell'alcool, acido acetico, acetone, etere. Si scioglie ancora nel benzolo bollente, dal quale per aggiunta di etere di petrolio, cristallizza anidro fusibile a 160-164°.

La sostanza anidra, sciolta in acido acetico e fatta cristallizzare per aggiunta di acqua, si deposita di nuovo in cristallini di color giallo chiaro fusibili a 120° circa.

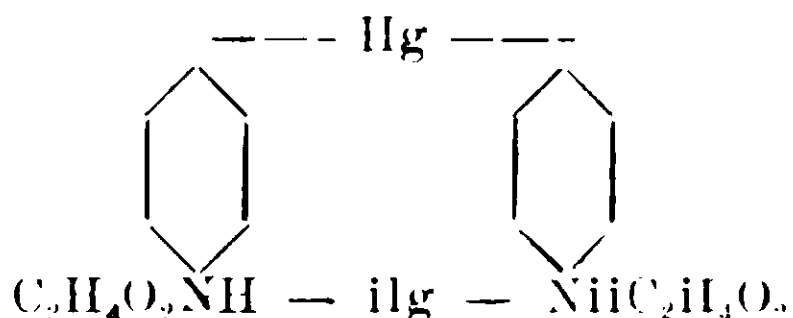
Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Nuova combinazione fra l'acetato mercurico e l'anilina.

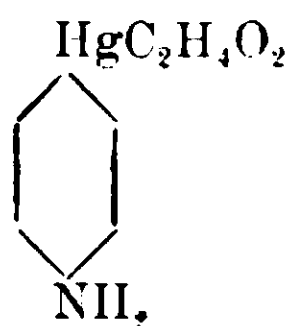
Nota di L. VECCHIOTTI.

Pesci, Piccinini, Ruspaggiari (1) studiando l'azione dell'acetato mercurico sulle aniline, hanno ottenuto dei composti a due nuclei, che, secondo i suddetti autori, possiedono un atomo di mercurio doppiamente legato ai due nuclei e un altro all'azoto.

Dalla reazione fra quantità equimolecolari di acetato mercurico ed anilina ottennero un composto cristallino al quale fu attribuita la seguente costituzione:

$$\begin{array}{ccc} & —— Hg —— & \\ \bigcirc & & \bigcirc \\ C_2H_4O_2NH & — Hg — & NHC_2H_4O_2 \end{array}$$

Dopo ulteriori ricerche effettuate da O. Dimroth (2) e da L. Pe-

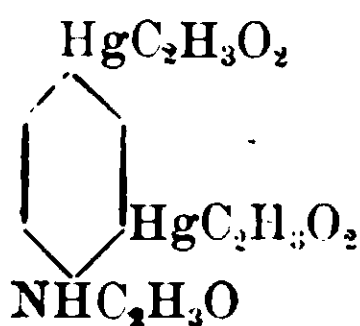
(1) Gazz. Chim. ital., XXII, II (1892) pag. 608.
(2) B., XXXV (1902) 2032; Z. anorg. Ch. 33, pag. 311.

sci ([1]) si ritenne errata la formola citata e si accettò come vera la formola più semplice

che è metà della prima.

In seguito il Prof. Pesci, facendo agire due molecole di acetato mercurico sopra una di acetanilide, ottenne un composto ([2]) cristallino al quale egli diede come probabile la formola di costituzione:

$HgC_2H_3O_2$

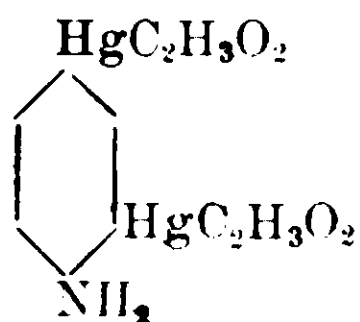
$HgC_2H_3O_2$

NHC_2H_3O

Io ho studiato l'azione dell'acetato mercurico (2 mol.) sopra l'anilina (1 mol.) fiducioso di avere una reazione analoga a quella studiata dal Prof. Pesci per l'acetanilide.

Il composto che ho ottenuto corrisponde alla formola:

$HgC_2H_3O_2$

$HgC_2H_3O_2$

NH_2

e mi fu possibile stabilire questa costituzione formando da prima l'acetilderivato e sostituendo poi al mercurio il bromo, con che ottenni la dibromoacetanilide 1.2.4 la quale è nota.

Da questo composto poi, per mezzo della potassa caustica, ho potuto ottenere l'idrossido corrispondente

$$C_6H_3NH_2(HgOH)_2.$$

PARTE SPERIMENTALE.

Gr. 160 di acetato mercurico furono disciolti in gr. 200 di acqua ed alla soluzione filtrata si aggiunsero gr. 23,25 di anilina.

([1]) Gazz. chim. ital., XXIX, I, pag. 394.
([2]) Chem. Ztg., 1899, 23, N. 7.

Dopo due giorni di riposo raccolsi una sostanza bianca costituita da mammelloncini microscopici. Per purificare questo composto l'ho sospeso in acqua in presenza di acetato di ammonio ed ho aggiunto tanta ammoniaca quanta ne occorse per avere la completa soluzione. Il liquido denso formatosi fu filtrato e neutralizzato con acido acetico e lasciato in riposo per 12 ore. Si formò un precipitato che raccolsi e feci bollire con acqua acidulata di acido acetico. Filtrai, lavai e sciolsi il precipitato raccolto una seconda volta in acqua ammoniacale contenente acetato d'ammonio e riprecipitai per mezzo dell'acido acetico. Ottenni così la sostanza pura, bianca, brillante, costituita da mammelloncini formati da prismi che raccolsi e lavai con acqua bollente.

Il prodotto seccato sull'acido solforico nel vuoto diede all'analisi i numeri seguenti:

Gr. 0,2880 di sost. diedero gr. 0,2204 di HgS.

Gr. 0,3175 di sost. diedero gr. 0,2413 di HgS.

Gr. 0,3736 di sost. diedero gr. 0,2830 di HgS.

Gr. 0,1444 di sost. diedero cc. 3 di N t. 18° mm. 753.

Gr. 0,2890 di sost. diedero gr. 0,2096 CO_2 e gr. 0,0520 di H_2O.

Calc. per $C_{10}H_{11}O_4NHg_2$: Hg 65,68 %; N 2,29 %; C 19,70 %; H 1,80 %

Trovato: Hg 65,96-65,52-65,49; N 2,38; C 19,75; H 1,99

Questo composto fonde a 206°, è solubile in acido acetico glaciale, in ammoniaca con la quale verosimilmente forma una combinazione; è poco solubile in acqua bollente, è insolubile in alcool.

Per determinare la costituzione del composto ora descritto ne ho fatto l'acetilderivato che ho poi decomposto con bromo, con che, come sopra ho detto, ho ottenuto la dibromoacetanilide nota 1.2.4

$$C_6H_3Br_2NHC_2H_3O$$

che fonde a 146°.

Acetilderivato. — Gr. 37 di acetato di dimercurio-anilina furono fatti reagire a ricadere per 12 ore con 80 gr. di anidride acetica. Si trattò con acqua all'ebollizione per decomporre l'anidride eccedente e si lasciò raffreddare, con che si separò una massa bianca, cristallina che fu raccolta, lavata, asciugata, sospesa in acqua contenente acetato di ammonio e disciolta mediante aggiunta di poca ammoniaca.

Filtrai, precipitai il liquido frazionatamente con acido acetico e raccolsi una polvere bianca cristallina costituita da tetraedri micro-

scopici scoloriti, che fondevano a 220° come il prodotto ottenuto dall'acetanilide dal Prof. L. Pesci ([1]).

All'analisi ottenni i numeri seguenti:

Gr. 0,3530 di sost. diedero gr. 0,2516 di HgS.

Gr. 0,3968 di sost. diedero gr. 0,2828 di HgS.

Calcolato per $C_{12}H_{13}O_5NHg_2$ Hg: 61,45 %

Trovato Hg: 61,44 % — 61.27 %

Decomposizione dell'acetilderivato per mezzo del Bromo. — Gr. 25 di sostanza furono disciolti a caldo in 100 gr. di anidride acetica, il solvente più adatto, e al liquido limpido raffreddato furono aggiunti a poco a poco gr. 19,5 di bromo disciolti in acido acetico glaciale. Dopo breve riposo aggiunsi acqua e salai con nitrato di sodio. Si separarono grossi fiocchi costituiti da ciuffi di aghi, che furono raccolti, lavati e disciolti in alcool. Al liquido si aggiunse poca ammoniaca per separare tutto il bromuro di mercurio formatosi. Filtrai ed al liquido aggiunsi acqua. Si precipitò così il bromoderivato che feci poi cristallizzare dall'alcool. Esso era in forma di aghi e romboedri fondenti a 146°.

Il composto ottenuto è dunque precisamente la dibromoacetanilide 1, 2, 4 che fonde appunto a 146°.

All'analisi diede i numeri seguenti:

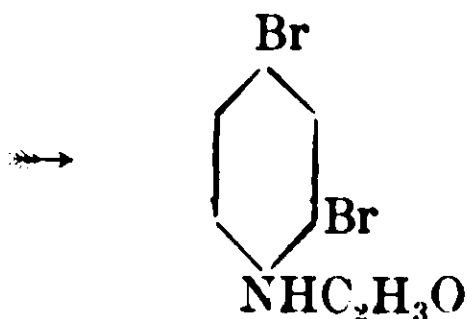
Gr. 0,2218 di sost. diedero gr. 0,2856 di AgBr.

Gr. 0,2752 di sost. di diedero gr. 0,3543 di AgBr.

Calcolato per $C_8H_7ONBr_2$ Br: 54,61 %

Trovato Br: 54,77 % — 54,79 %

Viene così dimostrato che il composto ottenuto dall'acetanilide dal Prof. Pesci ha veramente la costituzione che egli gli attribuì, e che i due gruppi $(HgC_2H_3O_2)'$ nel composto da me ottenuto stanno in posizione 2.4 rispetto al gruppo NH_2.

$C_6H_3NH_2(HgC_2H_3O_2)_2$ ⟶ $C_6H_3NHC_2H_3O(HgC_2H_3O_2)_2$ ⟶

([1]) Chem. Ztg, 1899 N. 7.

Idrossido di dimercurio anilina . 2 . 4. — L'acetato di dimercurio-anilina fu stemperato in molta acqua e trattato con potassa caustica diluita.

La massa dapprima ingiallì leggermente; ma poi si separò una sostanza bianca costituita da aghetti microscopici che si decompongono a 250° senza fondere. E' poco solubile in acqua bollente ed insolubile in alcool.

Gr. 0,2178 di sost. diedero gr. 0,1922 di HgS.

Gr. 0,2272 di sost. diedero gr. 0,2012 di HgS.

Calcolato per $C_6H_3NH_2(HgOH)_2$ Hg : 76,19 %

Trovato Hg : 76,07 %; 76,35 %

Bologna — Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università.

Sul punto di fusione dell'arsenico.
Nota di LUIGI ROLLA.

Lo studio delle leghe di arsenico e di antimonio, fatto recentemente da Parravano e De Cesaris [1], ha stabilito che, conformemente alla regola generale enunciata da Tammann, l'esistenza di un supposto arseniuro di formola Sb_3As è senz'altro da escludersi, perchè i due elementi, invece, dànno luogo a una serie continua di cristalli misti. Quanto all'altro arseniuro, al quale spetterebbe la formola $Sb\,As_3$, la cui esistenza pareva che le ricerche anteriori rendessero assai probabile, il diagramma di fusione non permette di affermar nulla, perchè la volatilità dell'arsenico impedisce di aver leghe contenenti più del 40 % in peso di questo elemento.

Ora, Landolt [2] e Mallet [3] credettero di poter fissare il punto di fusione dell'arsenico (a pressione ordinaria) fra 630° e 970°; e Crookes [4] credette di poter dimostrare che esso avrebbe dovuto essere a 615°. Questo valore è, certamente, troppo basso.

Jonker [5], scaldando l'arsenico cristallino in un tubo chiuso, fino a 800°, non osservò alcuna traccia di fusione, ma recentemente

(1) Gazz. chim. it. (1912). I, 341.
(2) Chem. Jahrb. (1859), 181.
(3) Ibid.' 1872, pag. 210.
(4) Nature (1905), 595.
(5) Zeit. f. anorg. ch. *62*, 89 (1909).

Goubau [1] trovò 817°; e prima di lui, con metodo eguale, Jolibois [2], 850° [±10°].

L'esistenza delle *curve di frequenza atomica*[3] dà modo di avere un criterio per stabilire, almeno approssimativamente, quale sarebbe, alla pressione ordinaria, il grado di temperatura al quale l'ampiezza delle oscillazioni degli atomi dell'arsenico diventa dello stesso ordine di grandezza della distanza interatomica. E, per la definizione di Lindemann [4], coincide col punto di fusione.

Consideriamo, per esempio, le leghe:

[I]	Sb : 79,40 % As : 29,60 »	P.F. 615°
[II]	Sb : 83,25 » As : 16,75 »	P.F. 612°
[III]	Sb : 94,44 » As : 5,56 »	P.F. 623°

La [I] corrisponde, approssimativamente, alla composizione del composto Sb_2As; la [II] corrisponde al punto di minimo della curva di fusione; la [III] rappresenta una soluzione solida *diluita* di arsenico nell'antimonio.

Si avrà, per tutte, una differenza tra il calore specifico trovato e quello calcolato colla regola dei miscuglio: e, precisamente, si troverà per tutte un calore specifico più grande di quello che si calcola.

Col calorimetro a blocco di rame di Koref [5], ebbi i seguenti numeri [6]:

(1) Compt. rend., *158*, 121 (1914).
(2) Compt. rend., *152*, 1777 (1907).
(3) Rend. dei Lincei. seduta del 5 aprile 1914.
(4) Phys. Zeit., IV (1909). 609.
(5) Ann. d. Phys., *36* (1911), 49.
(6) Nella tabella, t_0 significa la temperatura iniziale, in gradi centigradi, della sostanza; t la temperatura finale, corretta, del blocco di rame; g il peso in grammi: E l'effetto calorifico.

Le leghe sono quelle stesse che servirono a Parravano e De Cesaris per tracciare il diagramma di fusione.

LEGA [I].

t_0	t_1	g	E	Cal. spec.	
—191°,2	—88°,3	25,02	1,313	0,0525	
—189,6	—88,2	»	1,296	0.0518	media: 0,0520
—189,4	—88,6	»	1,288	0.0515	
—189,8	—88,2	»	1,306	0.0522	
0	—75,1	»	1,338	0.0535	
0	—74,9	»	1,371	0,9548	media: 0.0541
0	—74,2	»	1,351	0,0540	

LEGA [II].

t_0	t_1	g	E	Cal. spec.	
—190°,4	—87°,4	24,36	1,181	0,0485	
—190 ,6	—88 ,2	»	1,213	0,0498	media: 0.0492
—191 ,1	—88 ,4	»	1,201	0.0493	
0	—75 ,3	»	1,340	0,0550	
0	—75 ,6	»	1,301	0,0534	media: 0,0541
0	=76 ,1	»	1,313	0.0529	

LEGA [III].

t_0	t_1	g	E	Cal. spec.	
—139°,9	—89°,2	28,1	1,259	0,0448	
—188°,7	—88 ,7	»	1 323	0,0471	media: 0.0463
—190 ,3	—88 ,1	»	1,320	0.0470	
0	—77 ,1	»	1,394	0.0496	
0	—76 ,8	»	1,441	0,0513	media: 0,0501
0	—77 ,3	»	1,388	0,0494	

Per i metalli puri che servirono per preparare le leghe, si abbero, in buon accordo con quelli di Richards e Jakson (1), i seguenti valori:

Antimonio.

t_0	t_1	g	E	Cal. spec.	
—188°,7	—84°,5	23,25	1 023	0,0440	
—189 ,1	—85 ,0	»	1,048	0,0451	media: 0,0446
—190 ,5	—88 ,4	»	0,039	0,0447	
0	—76 ,4	»	4,128	0,0485	
0	—75 ,9	»	1,097	0,0472	media: 0.0480
0	—76 ,6	»	1,123	0,0483	

Arsenico (cristallino).

t_0	t_1	g	E	Cal. spec.	
—190°,6	—84°,6	22,42	1,569	0,0700	
—191 ,2	—83 ,9	»	1,589	0,0709	media: 0,0701
—188 ,1	—85 ,2	»	1,586	0,0694	
0	—75 ,1	»	1,699	0,0758	
0	—75 ,9	»	1,675	0.0747	media; 0,0756
0	- 74 ,3	»	1,711	0,0763	

(1) Zeit. für phys. Chemie, *70*, 414 (1910).

Col calorimetro a toluolo, tipo Fabre e Silbermann, descritto da Schottky [1], tra le temperature di 25°,0 [=0,1] e $0_{0,4}$ ebbi i seguenti risultati (valori medi):

	g.	E	Cal. spec.
Lega]I] . . .	14,32	0,825	0,0576
Lega [II] . . .	16,17	0,000	0,0557
Lega [III] . .	15,43	0,805	0,0522
Antimonio . .	18,1	0,898	0,0496
Arsenico . . .	19,41	1,578	0,0813

Quando con C_{sp} si indichi il calore specifico della lega; con g_1, g_2 il peso dei componenti; e con c_1, c_2 i loro calori specifici; con la formola

$$C_{sp} = \frac{c_1 g_1 + c_2 g_2}{g_1 + g_2}$$

si calcola:

	Temperatura assoluta media	Cai. specifico
	137	0,0514
Lega [I]	234	0.0538
	285	0 0561
	137	0,0489
Lega [II]	134	0,0526
	285	0,0549
	137	0,0460
Lega [111]	234	0,0495
	285	0,0514

Se ora ammettiamo la relazione

$$(1) \qquad \frac{\nu'}{\nu'} = \sqrt{\frac{\theta'}{T_1}} \, ;$$

dove ν' è la frequenza atomica dell'arsenico nella lega di punto di fusione assoluto θ', e ν ne è la frequenza atomica allo stato puro, in cui fonde a T_1 gradi (assoluti), possiamo, coi dati sperimentali, ricavare T_1.

Si ha

$$C_{as} = \frac{C_{sp}(g_1 + g_2) - g_1 C_{sb}}{g_2} \, ,$$

dove con C_{as}, C_{sb} si indica il calore specifico dell'arsenico e dall'an-

[1] Phys. Zeit, X (1909), 634.

timoni nella lega, e con C_{sp} il calore specifico, sempre a pressione costante. della lega.

Senonchè, il calore specifico dell'antimonio, nelle leghe considerate, è praticamente eguale a quello dell'antimonio puro, perchè il punto di fusione del metallo e delle leghe differisce assai poco. Allora, moltiplicando C_{as} per il peso atomico dell'arsenico, si ha il calore atomico C dell'arsenico, e, da questo, il valore di ν' con l'equazione

$$C = \frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{\beta\nu'}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu'}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu'}{T}}-1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu'}{2T}\right)^2 e^{\left(\frac{\beta\nu'}{2T}\right)}}{\left(e^{\frac{\beta\nu'}{2T}}-1\right)^2} \right],$$

quando si supponga che il calore specifico a pressione costante non differisca apprezzabilmente da quello a volume costante. Questo fatto si verifica con migliore approssimazione a temperatura bassa. Dal calore specifico del metallo puro, alla stessa temperatura, si calcola ν: e così nella [1], è tutto noto, meno che T_1.

Per la lega [I], alla temperatura assoluta media di 137 gradi, si calcola

$$T_1 = 1250\,;$$

e per la lega [II], alla stessa temperatura,

$$T_1 = 1154.$$

Come media, dunque, $T_1 = 1202$. Il valore così calcolato non differisce molto da quelli trovati da Goubau e Jolibois, e, data l'approssimazione delle ipotesi accettate, il risultato presenta un notevole interesse. Tanto più che anche le considerazioni di Biltz [1], sopra la classificazione degli elementi in base alla variazione periodica delle frequenze atomiche, sembrano confermarlo.

Genova. Istituto di Chimica Generale della **R.** Università.

(1) Zeit. für Elektr. XVII (1911), 670.

Suscettività magnetica e dissociazione elettrolitica.

Nota di A. QUARTAROLI

I metodi usati per la determinazione della suscettività magnetica delle soluzioni sono applicabili solo nel caso in cui le soluzioni non siano eccessivamente diluite e in ogni caso le misure si possono effettuare con sufficiente esattezza solo con campi estremamente potenti (da 5000 a 30,000 gauss). Per ciò tali ricerche sono quasi sempre inaccessibili pei laboratori di chimica nonostante l'interesse che esse possono presentare in molteplici questioni. Neppure con mezzi adeguati è possibile di servirsi della determinazione della suscettività magnetica come metodo di ricerca di piccolissime quantità di elementi magnetici in soluzione, essendo i metodi chimici di ricerca dei singoli elementi magnetici di gran lunga più sensibili.

Come è noto, le prime ricerche in proposito si devono a Plücker (1848) il quale col suo semplicissimo dispositivo, consistente in un vetro da orologio contenente il liquido da esaminare e collocato nel campo trovò che tutte le soluzioni, per il loro comportamento si manifestavano o paramagnetiche o diamagnetiche.

Nel 1885 Quincke ([1]) ideò il noto metodo del tubo ad U, adottato poi con qualche modificazione in quasi tutte le ricerche posteriori. Trattasi di un tubo ad U a diametri disuguali in cui il ramo più sottile viene collocato fra i due poli dell'elettrocalamita. Eccitando questa, il livello del liquido, secondo che questo è paramagnetico o diamagnetico, s'innalza o si abbassa di quantità proporzionali alla suscettività magnetica e proporzionali al quadrato dell'intensità del campo, secondo la legge trovata teoricamente da Quincke e controllata con numerose esperienze. Tranne il caso che si abbiano soluzioni abbastanza concentrate di sali di elementi magnetici e campi assai intensi, le variazioni di livello sono assai piccole, sì che bisogna misurarle con un microscopio catetometro.

Quando si tratta di soluzioni acquose, siccome l'acqua è diamagnetica, è necessario tener conto della costante negativa di questa se si vuol stabilire la suscettività del soluto. P. es. una soluzione di cloruro ferrico contenente gr. 2,85 di ferro per litro è diamagnetica prevalendo l'azione dell'acqua che è in così forte eccesso: difatti in

([1]) Wied. Ann. 1885, 24 p. 347

questo caso la suscettività, espressa in unità assolute, è $-1{,}20 \cdot 10^{-7}$. Siccome la suscettività dell'acqua è $-7{,}8 \cdot 10^{-7}$, si deduce che quella spettante al soluto è $+ 6{,}6 \cdot 10^{-7}$.

Diverse questioni si sono sollevate sulle relazioni fra suscettività magnetica e composizione chimica dei liquidi o delle sostanze disciolte, e le vie seguite e i risultati ottenuti non si scostano troppo da quelli relativi alle relazioni fra altre costanti fisiche e composizione e costituzione. Tali ricerche sono ispirate dapprima al preconcetto dell'additività, cioè alla presupposizione che la costante del composto risulti dalla somma di costanti relative agli atomi; e ciò dapprincipio sembra confermato dallo studio dei composti organici appartenenti a una stessa serie. Poi, quando si esaminano composti di tipo differente, appaiono evidenti le influenze della costituzione e allora alle costanti atomiche si aggiungono le così dette costanti costitutive, cioè speciali moduli corrispondenti alle diverse specie di legami; poi, siccome neanche la considerazione dei legami si mostra sufficiente, si considera talora anche l'influenza sulla costante di un legame esercitata dai legami vicini, finchè si aumentano in modo tale queste costanti costitutive che, per una forzata interpolazione, che non può evidentemente considerarsi come l'espressione di una legge concreta, i dati nuovi non si scostano più dai valori calcolabili di una quantità superiore agli errori di esperienza.

Anche per la suscettività magnetica dei composti l'indirizzo delle ricerche è lo stesso. Dopo qualche tentativo per stabilire l'additività [1], il Pascal [2] ha eseguito vaste e importanti ricerche sulle costanti magnetiche di molte sostanze organiche, in seguito alle quali, riconosciuta l'influenza della costituzione, ha dovuto introdurre una quantità di distinzioni sulla natura speciale dei legami in ordine al loro contributo alla suscettività magnetica. Egli ha trovato, p. es., che nelle sostanze aromatiche (come si verifica pel potere rifragente) si riscontra un diverso comportamento nei composti, mono-, bi- e trinucleari. Infatti la costante per l'atomo di carbonio nella piridina è $2.5 \cdot 10^{-7}$, nella naftalina $32 \cdot 10^{-7}$, nel crisene $42 \cdot 10^{-7}$, ossia si constata un esaltamento di suscettività in quegli atomi di carbonio che

[1] Hinrichsen, Wied. Ann. XXXIX (1888 p. 180.
[2] Pascal, Comptes Rendus (1909) CXLIX p. 342; id. (1910) 807, Ann. Chim. et Phys. (83) 19.5.

sono uniti colle loro valenze ad altri atomi di carbonio alla lor volta doppiamente legati.

Così pei composti ciclici alifatici vi sono differenze a seconda del numero di atomi di carbonio che costituiscono l'anello; perfino il fatto di raggrupparsi gli alogeni in uno stesso atomo di carbonio o in atomi diversi, in composti isomeri, esercita una notevole influenza.

Quando invece si passa allo studio dei composti inorganici, sia allo stato di soluzione, sia allo stato solido, si presenta naturalmente la questione dell'influenza della dissociazione elettrolitica. Su tale argomento abbiamo varie ricerche, ma nel complesso i dati sono troppo scarsi per permettere una conclusione sicura e le ricerche sono ispirate a un eccessivo semplicismo come è avvenuto sovente per l'interpretazione di altri fenomeni, trasportati troppo frettolosamente nel dominio della teoria della dissociazione elettrolitica.

Già il Quincke (loc. cit), anteriormente a questa, aveva notato una minore suscettività magnetica nelle soluzioni alcooliche di sali magnetici; ora è noto avere l'alcool etilico un potere dissociante molto scarso. Il Wiedemann [1] notò che in composti di elementi magnetici nei quali in soluzione sono attenuate le reazioni analitiche dell'elemento stesso, sono pure attenuate le proprietà magnetiche. Il Pascal [2] avendo trovato p. es. che con soluzioni di cloruro ferrico, soluzione ammoniacale di pirofosfato ferrico, ferricianuro potassico, contenenti ciascuna gr. 2,85 di ferro per litro si ottenevano rispett. le costanti $-1{,}20 \cdot 10^{-7}$; $-3{,}71$; $-6{,}55 \cdot 10^{-7}$ e, constatato mediante il comportamento analitico di tali soluzioni la maggiore complessità del 3º composto di fronte a quella del 2º. concluse che la « degradazione delle proprietà chimiche del ferro, dal punto di vista analitico, è accompagnata da analoga degradazione delle sue proprietà magnetiche », e a tale conclusione giunse quasi contemporaneamente il Drapier [3] il quale, oltre a constatare qualitativamente e quantitativamente la diminuzione o estinzione delle proprietà magnetiche in taluni sali di di ferro, cromo, manganese, nichel nei quali il metallo si trova legato a un anione complesso, constatò che le soluzioni di cloruro ferrico in etere (liquido non dissociante) non erano affatto paramagnetiche.

(1) Pogg. Ann. CXXV p. 1 e 177.
(2) Comptes Rendus, CXLVII (1908) p. 56.
(3) Journal de Ch. Phys. VII (1909) 385.

In altre ricerche [1] il Pascal confermò con altre esperienze le conclusioni delle precedenti, affermando che le proprietà « magnetiche e chimiche d'un metallo formano un tutto unico nei suoi derivati ». E' da notarsi che il Pascal sembra evitare qualsiasi accenno alla teoria della dissociazione e parla semplicemente di « degradazione delle proprietà analitiche del ferro, di ferro mascherato ecc.»; sì che nulla c'è da obbiettare a una relazione, per quanto empirica e forse fortuita, che s'accorda coi fatti, almeno con quelli noti. Che se invece, come ha fatto il Drapier e altri A. A., si vuole stabilire una relazione fra la concentrazione dell'ione ferro libero (o di altri elementi magnetici) e la suscettività magnetica, allora, come vedremo, si possono muovere varie obiezioni a un tale principio.

Sembrandomi insufficiente il numero di complessi di ferro manganese, nichel e cobalto esaminati e apparendo dai dati stessi sopra riportati e da altri ottenuti dal Feytis [2] che qualche dubbio potesse sorgere sulla regola anzidetta del Pascal, o per meglio dire sull'interpretazione di essa in base alla teoria della dissociazione elettrolitica, ho voluto allargare tali ricerche estendendole a quei numerosi complessi che il ferro (e anche altri elementi magnetici) formano con alcooli polivalenti e ossiacidi.

All'uopo ho eseguito esperienze quantitative col noto metodo di Quincke ed esperienze qualitative con un metodo da me ideato, di grandissima sensibilità e quindi anche applicabile con campi deboli quali si possono realizzare con una comune elettrocalamita (circa 3000 gauss sono sufficienti anche per soluzioni diluite). Tale metodo, per quanto qualitativo, consente però dei confronti i quali possono essere sufficienti per lo studio di molte questioni interessanti particolarmente la chimica; disponendo poi di campi intensi, permette di poter riconoscere tracce di elementi magnetici in soluzione, tali che riuscirebbe malagevole scoprirle coi più sensibili reattivi.

Se fra i poli di un elettrocalamita si colloca un tubetto del diametro di 9 a 10 mm. riempito per metà di una soluzione magnetica alla quale si sovrappone dell'acqua colorata con un po di sostanza stessa (la sovrapposizione si fa con una pipetta facendo discendere con

[1] Comp. Rendus CXLVII (1908) p. 243; Ann. de Phys. et Chim. 8° Serie XVI (1909) p. 331.
[2] Compt. Rend. CLII (1911) p. 311.

precauzione il liquido lungo la parete). nulla si nota in un campo debole se si colloca la superficie di separazione dei due liquidi all'altezza della congiungente i due centri dei poli. Se il campo è intenso si ha un incurvamento verso l'alto. Abbassando gradatamente il tubo in modo che la superficie di separazione resti sempre compresa fra le facce piane dei poli, si comincia a notare un incurvamento verso il basso, fin che, quando si arriva al bordo inferiore della superficie piana circolare dei poli, si forma una bolla di acqua colorata nell'interno del liquido magnetico, il quale alla sua volta sale qualche millimetro lungo le pareti.

L'elettrocalamita adoperata dapprincipio nelle mie ricerche aveva i poli foggiati come mostra la Fig. 1, colle faccie terminali piane e a forma circolare. Cioè le estremità erano a forma di tronco di cono colle generatrici a 45° col piano della base. Con questa forma, quando la superficie di separazione dei due liquidi si colloca nella posizione

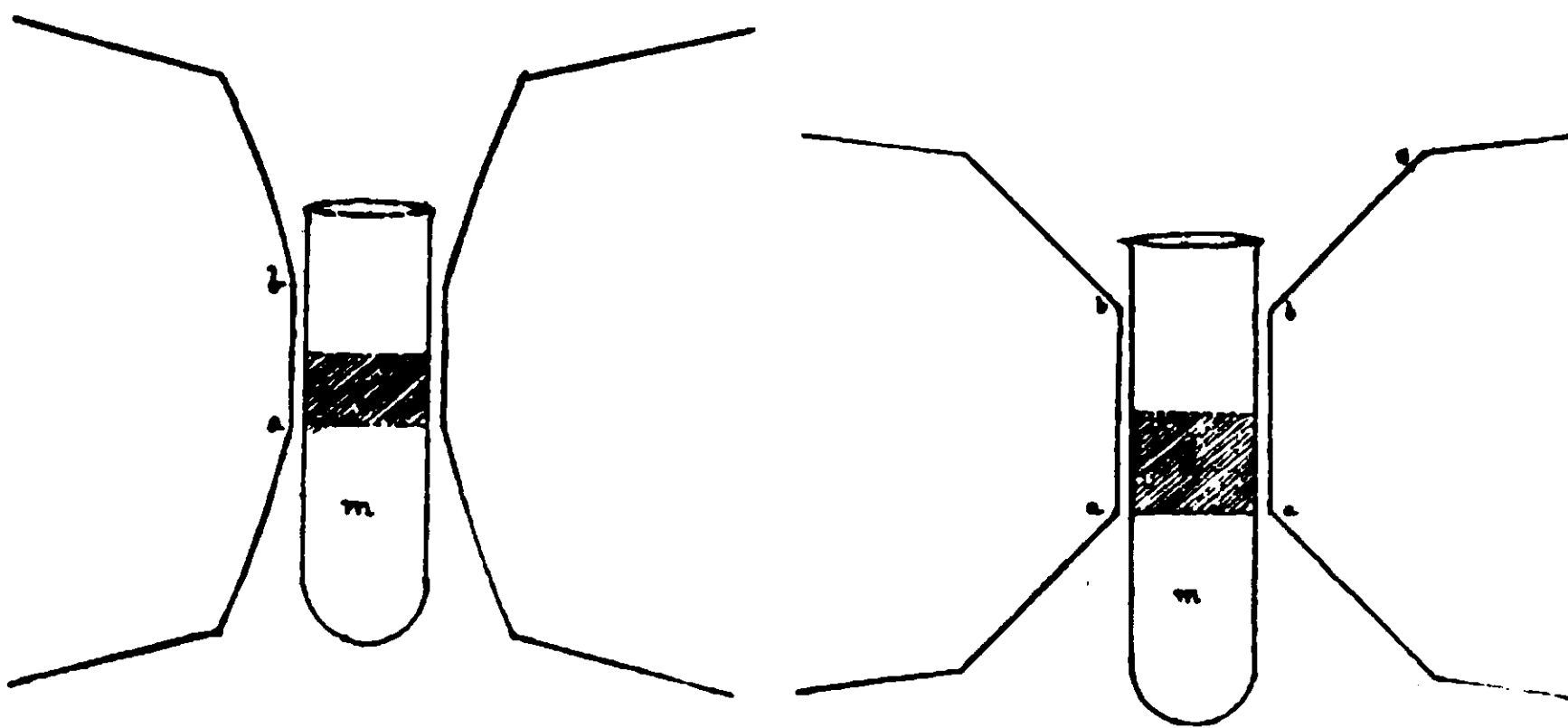



Fig. 1. Fig. 2.

detta, la superficie si trova in una regione ove l'intensità del campo è ancora massima, ma tale che un pò più in basso si ha una brusca diminuzione nell'intensità del campo.

Impiegando una soluzione di cloruro ferrico di concentrazione 1,792 % (riferita a Fe), e sovrapponendo acqua colorata con un po' di permanganato (il quale è pressochè neutro magneticamente), si ha, con un campo di circa 3500 gauss, il fenomeno rappresentato dalla Figura 3.

In questa d indica il liquido colorato (diamagnetico), m la solu-

zione magnetica, a e b le due linee corrispondenti al bordo rispett. inferiore e superiore delle superfici piane terminali dei poli. Tali notazioni sono conservate in tutte le altre figure.

Se invece di sovrapporre semplicemente dell'acqua colorata si scioglie in questa qualche sostanza di scarsa azione magnetica (p. es. un sale alcalino) in modo che la differenza dei pesi specifici sia minima, cioè quanto basta a che le soluzioni non si confondano, la bolla si distacca e viene respinta verso il fondo: interrompendo la corrente essa risale senza confondersi sensibilmente col liquido magnetico.

Se la soluzione diamagnetica è più densa della magnetica, in modo che si possa sovrapporre questa a quella, si può invertire l'esperienza collocando la superficie di separazione all'altezza del bordo superiore dei poli: allora la bolla si forma al disopra come mostra la Fig. 4.

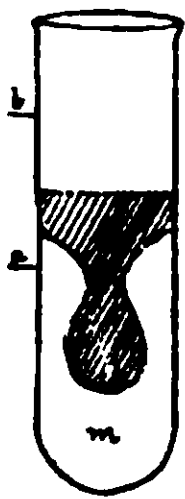



Fig. 3. Fig. 4.

Che veramente la condizione migliore per produrre il fenomeno si realizzi collocando la superficie di separazione in una posizione ove l'intensità del campo sia elevata, ma tale che un po' più in basso diminuisca bruscamente, è provato dal fatto che con un'elettrocalamita avente i poli foggiati come indica la Fig. 2, occorrono campi molto più intensi per produrre lo stesso effetto, e con poli cilindrici terminanti in semisfere non si ottiene in nessuna posizione un effetto sensibile.

Altra condizione che favorisce la sensibilità del metodo e che deve tenersi presente se si vogliono ricercare qualitativamente tracce di elementi magnetici in soluzione è che la soluzione diamagnetica sovrapposta abbia una densità di poco inferiore a quella della soluzione magnetica, appena quanto basta perchè i liquidi possano sovrapporsi.

Volendo invece fare dei confronti fra soluzioni magnetiche dif-

ferenti in modo da avvicinarsi più che è possibile a una esperienza quantitativa è bene stabilire una differenza costante fra il peso specifico del liquido magnetico e del liquido sovrapposto, ciò che può ottenersi facilmente con opportuni artifici: p. es. facendo variare di quanto è necessario la densità con sostanze aventi un azione magnetica trascurabile e della quale in ogni caso si potrebbe tener conto. Ciò che determina il fenomeno è la differenza (algebrica) fra la suscettività magnetica della soluzione e quella dell'acqua o della soluzione sovrapposta. Infatti, p. es., con una soluzione diluitissima di cloruro di manganese che dà un abbassamento sul tubo ad U, si nota egualmente che l'acqua è respinta entro al liquido magnetico. Cosi una soluzione di nitrato di nichel (sale più debolmente magnetico del cloruro ferrico) sovrapposta a una soluzione un po' più densa di cloruro ferrico viene respinta entro a questa.

Infine qualitativamente e quantitativamente (almeno per quel tanto d'approssimazione che il metodo consente) si ottengono risultati che concordano, almeno nelle relazioni di uguaglianza e disuguaglianza, con quelli già ottenuti col metodo Quincke per le soluzioni più note e per altre che io ho esaminato anche con quest'ultimo metodo, come dimostreranno i dati che verremo esponendo. Non è di mia competenza dare una teoria di questo metodo, per la quale, oltre a vari dati, bisognerebbe tener conto della forma del campo in dipendenza della forma dei poli: è certo per altro che numerose esperienze sanzionano, come ho detto, l'accordo dei dati ottenuti con questo metodo e con quello ordinario.

Anche la tensione superficiale avrà certo influenza nel fenomeno, ma quando la soluzione magnetica e quella sovrapposta sono ambedue acquose, non ha tale importanza da alterare le predette relazioni di uguaglianza o disuguaglianza che si ottengono col metodo Quincke e che, come ho detto, restano in tutti i casi esaminati perfettamente invariate col metodo proposto. Se invece alla soluzione acquosa di un liquido magnetico si sovrappone un altro solvente l'influenza della tensione è notevole; p. es. sovrapponendo a una soluzione abbastanza concentrata di cloruro ferrico una mescolanza di tetracloruro di carbonio e benzolo, preparata in modo che la sua densità sia di poco inferiore a quella della soluzione predetta, si ha solo un incurvamento senza la formazione di bolla, e ciò nonostante che la miscela predetta sia notevolmente diamagnetica.

Esperienze con deboli campi elettromagnetici. — Un primo gruppo di esperienze venne eseguito con una comune elettrocalamita, per uso scolastico, la quale posta in corto circuito (con 110 volts) permetteva di realizzare fra le superfici piane dei poli un campo di 3500 gauss. Con questa intensità furono eseguite tutte le esperienze riportate in questo capitolo.

1) *Sali di manganese.* — I sali di manganese sono i più magnetici: secondo le esperienze di Stefan Meyer e Jaeger [1] infatti, in soluzioni di sali normali di Mn Fe, Co, Ni, l'ascensione avviene secondo i rapporti 6 : 5 : 4 : 2.

Ho preparato una soluzione di cloruro di manganese della quale ho determinato, per via ponderale, il titolo. Essa conteneva gr. 4,80 di manganese per 100.

Presi dieci centimetri cubici di questa soluzione e portato a 50 cc. con acqua ho introdotto nel tubetto tale soluzione e operato nel modo dianzi descritto. Eccitata l'elettrocalamita s'è formata una bolla di acqua colorata la quale s'è distaccata ed è stata respinta verso il fondo come indica la Fig. 5. Il p. spec. della soluzione era 1,026. Portando questo a 1,040 con l'aggiunta di nitrato potassico alla soluzione stessa la bolla non si stacca (per la maggior spinta dal basso all'alto) come indica la Fig. 6.

Di poi, per provare la sensibilità del metodo ho diluito la soluzione portandola a un volume 25 volte maggiore. A tale soluzione si poteva ancora aggiungere l'acqua colorata senza che si confondesse colla soluzione stessa. Si forma ancora una bolla come quella della Fig. 6 venendo in questo caso la piccola differenza di p. spec. del liquido sovrapposto a compensare la minor concentrazione del sale magnetico.

Portando con acqua a un volume 250 volte maggiore si ha una soluzione contenente 0,0192 % di Mn, cioè 1 gr. in 5200 parti di acqua. Aggiungendo a 250 cc. di detta soluzione gr. 0,5 di nitrato potassico si può ancora sovrapporre l'acqua colorata e nonostante l'azione diamagnetica del sale aggiunto, tutt'altro che trascurabile data la piccola concentrazione del manganese, si ha ancora il visibilissimo incurvamento rappresentato dalla Fig. 7.

[1] Ann. d. Phys. u. Chemie 1897, 63.

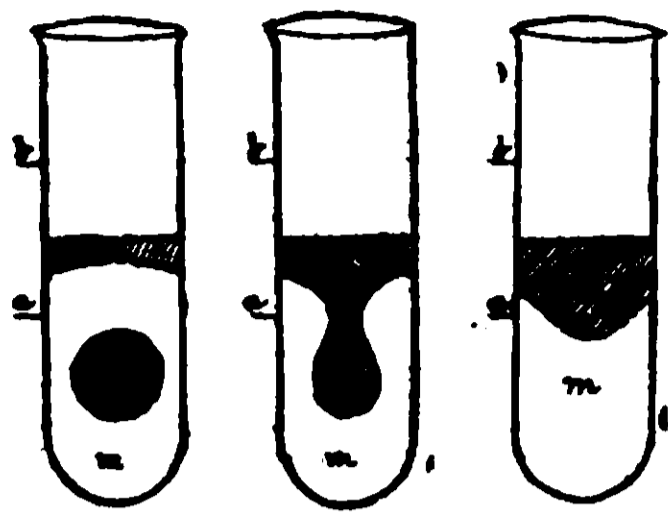



Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

Si può calcolare approssimativamente in base alla leggedi Quincke e alle costanti note del cloruro manganoso, che nel campo di 3500 gauss impiegato si sarebbe ottenuto con detta soluzione un dislivello minore di circa 3μ a quello dell'acqua; cioè una differenza pressochè inapprezzabile e bastevole a prodursi nell'acqua stessa per una piccolissima venazione della corrente eccitatrice.

Ho poi esaminato il comportamento di qualche « sale complesso di manganese ».

Il permanganato e manganato potassico anche in soluzione concentrata e sovrapponendo una soluz. di poco differente nel p. specifico, non danno azione alcuna.

Con una soluzione colloidale di biossido di manganese, ha ottenuto risultati variabili che si connettono ad altri fenomeni notati pure con soluzioni colloidali e sui quali mi riservo di ritornare in seguito.

Aggiungendo a dieci centimetri cubici della soluzione sopradetta di cloruro di manganese, dieci cc. di una soluzione normale neutra di tartrato ammonico e 5 cc. di una soluzione di ammoniaca d. 0,92, il precipitato formatosi colle prime gocce d'ammoniaca si scioglie poi immediatamente per la formazione di un sale complesso. Portata tale soluzione a 50 cc. con acqua, ho poi preparato la soluzione diamagnetica da sovrapporre nel modo seguente: a 10 cc. di tartrato ammonico normale ho aggiunto 5 cc. di ammoniaca d. 0.92, un po' di fenoleftaleina per colorare la soluzione, poi ho portato a 50 cc. con acqua. In tal modo resta pressochè inalterata la differenza dei p. specifici dell'esperienza con cloruro manganoso solo e si può quindi effettuare il confronto con questa. Si ottiene il risultato rappresentato dalla Fg. 5. Sostituendo al tartrato il citrato ammonico si ottengono risultati pressochè identici.

Queste ultime esperienze furono eseguite con soluzione preparate di fresco. Dette soluzioni alcaline imbruniscono dopo un certo tempo per la formazione di composti manganici e da esse dopo un certo tempo si separa biossido di manganese: dapprima la suscettività sembra aumentare, poi per la separazione di MnO_2N_2 diminuisce pure restando notevole.

2) *Sali ferrici e ferrosi.* — Ho preparato una soluzione di cloruro ferrico contenente p. 1,792 di ferro per 100.

Colla soluzione detta si ha il fenomeno rappresentato dalla Fig. 8. Portando a v = 5, v = 50 (gr. 0,03584 °/₀ Fe) si ha azione ancora visibile, come mostrano rispett. le Fig. 9 e 10.

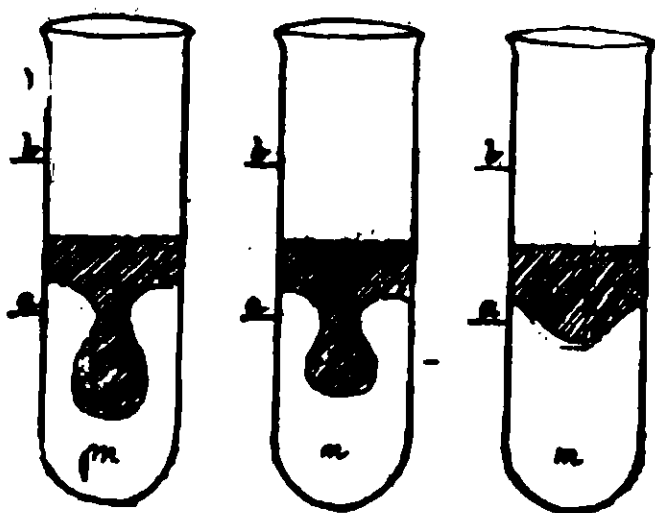



Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10.

Le soluzioni diluite « furono esperimentate appena eseguite la diluizione».

Portando 10 centimetri cubici della soluzione predetta, addizionati di dieci cc. di citrato ammonico normale e 5 cc. di ammoniaca d. 0,92 a 50 cc. con acqua, e sovrapponendo una soluzione uguale alla precedente eccettuato il ferro, si ha la stessa bolla della Fig. 9: cioè il comportamento è uguale a quello di una soluzione di ugual titolo di solo cloruro ferrico. Lo stesso dicasi sostituendo al citrato ammonico il tartarato ammonico o una soluzione ammoniacale d'acido chinico.

Sostituendo invece alle quantità anzidette di citrato e tartrato ammonico gr. 3 di mannite (e aggiungendo i soliti 5 cc. di ammoniaca) e sovrapponendo una soluzione analoga eccettuato il ferro, il fenomeno è meno marcato, ottenendosi un'incurvamento di poco più sensibile di quello della Fig. 10.

Risulta da queste esperienze, e sarà confermato dal metodo Quincke, che la formazione di sali complessi determinati da ossiacidi

e ammoniaca non abbassa menomamente la suscettività magnetica; invece una notevole diminuzione si ha con gli alcoli polivalenti.

Con una soluzione di ferricianuro potassico concentrata si ha un leggero incurvamento se si sovrappone una soluzione con tanto cloruro potassico che il p. specifico sia di poco inferiore a quello della prima.

Nessun effetto con ferrocianuro potassico.

Nessun effetto con soluzione eterea di $FeCl_3$ o $Fe(CNS)_3$ alle quali si sovrapponga etere.

Con una soluzione di solfato ferroso contenente p. 1.792 di ferro per cento (cioè avente lo stesso titolo della soluzione di cloruro ferrico) portando a v = 5 se ha un incurvamento come nella Fig. 10: dunque l'effetto è alquanto minore che coi sali ferrici, ciò che s'accorda coi dati noti. Con 10 cc. della detta soluzione, addizionati di 10 citrato ammonico, 5 cc. ammon. portati a 50 con acqua l'incurvamento si accentua subito e dopo 48 ore si ha la stessa bolla della Fig. 2. Interviene evidentemente un ossidazione con formazione del complesso corrispondente al sale ferrico: infatti si constata che detta soluzione assorbe dapprincipio lentamente dell'ossigeno.

3) *Esperienze con sali di cobalto e di nichel.* — Esperienze analoghe eseguite con soluzioni di cloruro di cobalto e di nichel, contenenti rispett. gr. 3,855; 3,060 % di metallo danno risultati analoghi ai precedenti per ciò che riguarda la formazione di complessi con ossiacidi.

Colla soluzione di cobalto portata a v = 5 si forma una bolla come nella soluzio di ferro e manganese; colla soluzione di nichel portata a v = 5 si ha solo un incurvamento.

È noto infatti che i sali di questo metallo sono molto meno magnetici dei precedenti.

In presenza di tartrato o citrato e ammoniaca non si hanno sensibili variazioni; anzi coi sali di nichel l'incurvamento si accentua.

Presenta qualche interesse il comportamento di nna soluzione ottenuta aggiungendo a 10 cc. della soluzione predetta di cobalto, 10 cc. di una soluzione di cloruro ammonico al 10 %, 10 cc. di NH_3 e portando a 50 con acqua. Dapprima la suscettività non varia da quella della soluzione con solo cobalto come si osserva sovrapponendo al solito una soluz. della stessa composizione eccettuatone il cobalto; poi diminuisce notevolmente col tempo, in relazione eviden-

temente alle note trasformazioni per ossidazione dei complessi ammoniocobaltici. In questo caso per ciò la suscettività ci fornisce un modo semplice di seguire il processo di trasformazione e di studiare gli agenti che lo facilitano ; p. es. s'osserva che in presenza di PbO_2 l'indebolimento della suscettività avviene molto più rapidamente.

Esperienza con campi elettromagnetici molto intensi. — Le esperienze seguenti vennero eseguite nel Gabinetto di Fisica della R. Università di Pisa, con una potente elettrocalamita capace di realizzare campi fino a 30,000 gauss.

Con questa seconda serie di esperienze mi sono proposto:

1) Di esaminare la sensibilità del metodo qualitativo da me proposto realizzando campi di grande intensità.

2) Di eseguire le varie esperienze invece che alla stessa intensità, a intensità variabili in modo da realizzare in ogni caso la stessa bolla e potere così eseguire in modo anche più approssimato, in base alla legge di Quincke, il confronto fra soluzioni diverse.

3) Di controllare col metodo classico del tubo ad U molti dei risultati più notevoli ottenuti, in disaccordo coi principi enunciati da taluni AA. sulle relazioni fra dissociazione e suscettività magnetica.

Anzitutto ho determinato la intensità del campo con correnti variabili da 1 a 12 ampère. All'uopo mi sono servito del noto metodo della spirale di bismuto, misurando le variazioni di resistenza della spirale collocata fra i poli, con correnti diverse, mediante ponte di Wheastone e galvanometro. Dal rapporto $\frac{W_F - W_o}{W_o}$ si può dedurre, mediante apposito diagramma l'intensità K del campo. Tali misure vennero eseguite con correnti di 1, 3; 4, 8; 8; 12 ampère e mediante i dati ottenuti (4110, 9800, 10?20. 15650 gauss) ho costruito graficamente una curva che mi permetteva di calcolare approssimativamente H con correnti d'intensità qualunque entro a questi limiti.

I poli avevano la forma della Fig. 2. Colla stessa soluzione di ferro delle precedenti esperienze, operando nel modo solito si avevano, rispett. con 3600, 5000, 6400 gauss gli effetti indicati dalle Fig. 11, 12, 13.

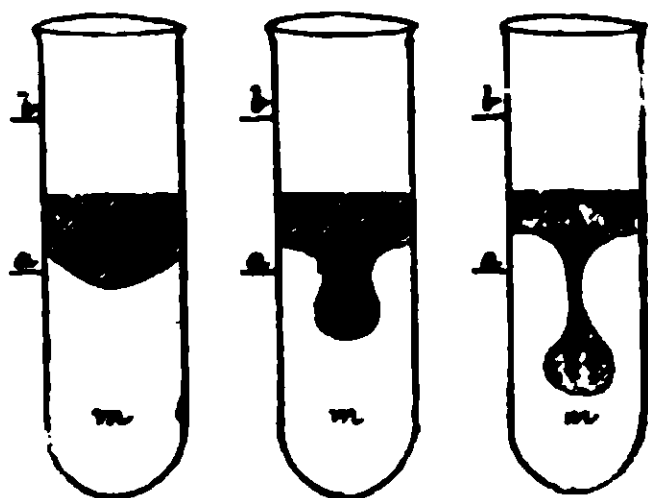



Fig. 11. Fig. 12. Fig. 13.

Colla soluzione portata a v = 125 e con campi di 6400, 7000 15600 gauss si avevano gli effetti rappresentati rispettiv. dalle Fig. 14, 15, 16. Colla soluz. portata a v = 2500 e aggiuntovi un po' di KNO_3 quanto bastava perchè l'acqua colorata non si. confondesse colla soluzione si aveva ancora effetto visibile. (Fig. 17).

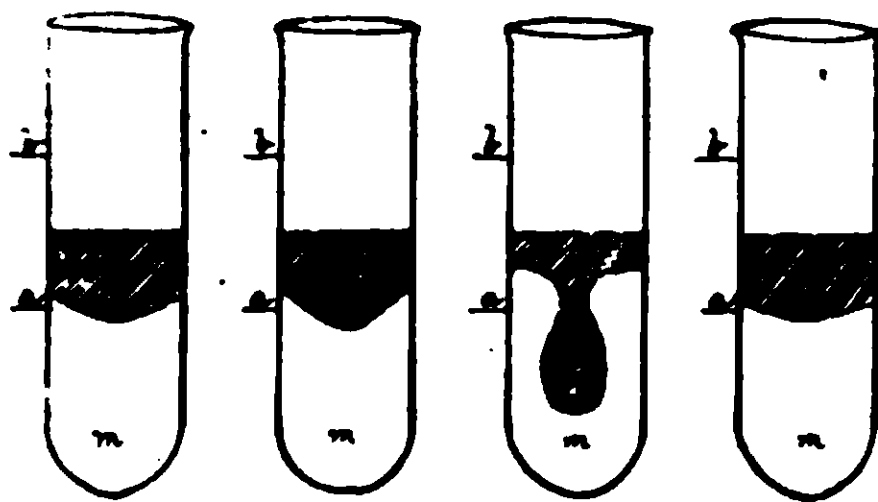



Fig. 14 Fig. 15 Fig. 16 Fig. 17

È facile calcolare che per potere apprezzare col metodo del tubo ad U la differenza fra la costante di detta soluzione e quella dell'acqua bisogna apprezzare una differenza di 2 micromillimetri: quantità inapprezzabile, perchè basta il riscaldamento del magnete durante la lettura per produrre variazioni anche maggiori nel dislivello. Nella nostra esperienza i due liquidi che si confrontano, cioè acqua e soluzione si trovano contemporaneamente nello stesso campo e perciò tale inconveniente è eliminato; il fenomeno poi è visibile a occhio nudo.

L'ultima soluzione conteneva parti 7,1 di ferro per 1 milione di parti di acqua; ripeto ancora che tale saggio venne compiuto appena eseguita la diluizione.

Effetti anche più sorprendenti si hanno coi sali di manganese, i

quali hanno meno tendenza dei sali di ferro ad idrolizzarsi dand o prodotti colloidali.

Preparata una soluzione di cloruro manganoso contenente gr. 6,3 di Mn per cento e portatala a v = 125 si ha, con 4000 e 6500 gauss, il fenomeno indicato rispettiv. dalle Fig. 18 e 19.

Colla soluzione portata a v = 16625 e un campo di 16550 gauss si ha ancora incurvamento come quello della Fig. 17. Lo stesso in-

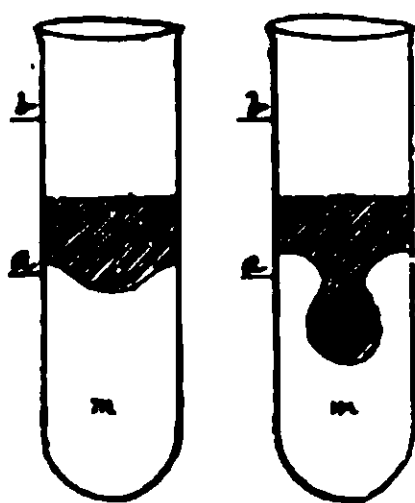



Fig. 18 Fig. 19

curvamento si ha con una soluzione contenente 1 di Mn per 1 milione di parti d'acqua, con un campo da 25000 a 30000 gauss ottenuto eccitando l'elettrocalamita con la corrente a 220 volts in corto circuito. In tale condizioni si ha quindi una sensibilità maggiore di quella dei metodi chimici per la ricerca del manganese.

Nella bolla rappresentata dalla Fig. 12, il punto più basso era mm. 13,1 al disotto del bordo inferiore della superficie piana dei poli; in quella della fig. 13, num. 22,1. Tali esperienze, come s'è detto, erano eseguite colla solita soluzione di ferro portata a v = 5. Ora adoperando lo stesso tubo, collocato nello stesso modo, ho ripetuto l'esperienza con una soluzione contenente la stessa quantità di ferro della precedente, ottenuta aggiungendo a 10 cc. di soluzione ferrica, 10 cc, di citrato ammonico, 5 cc. NH_3 0,92 e portando a 50 cc. con acqua. Ho usato poi l'artificio più volte descritto circa il liquido da sovrapporre alla soluzione magnetica.

Poi ho fatto variare la corrente in modo da ottenere lo stesso dislivello di quello già misurato, rappresentato dalle Fig. 2 e 3; per questo erano sufficienti rispett. 4800 e 6000 gauss, cioè un'intensità un po' minore che per le soluzioni di cloruro ferrico solo, le quali ultime mostrerebbero quindi una suscettività un po' minore! Quasi gli stessi risultati si ottengono sostituendo al citrato ammonico il

tartarato o chinato ammonico; con mannite invece la suscettività è evidentemente minore perchè eccorrono 10000 gauss per ottenere il dislivello della Fig. 2.

Così le soluzioni contenenti i complessi di manganese con tartarato e citrato ammonico, non mostrano affatto suscettività minori delle soluzioni contenenti quantità equimolecolari di cloruro manganoso.

Una soluzione di cloruro di nichel equimolecolare con quello di cloruro manganoso e portata a $v = 5$ richiedeva un campo di 12,000 gauss per ottenere quel dislivello che con la soluzione di manganese si otteneva con 4000 gauss. Da ciò si dedurrebbe in base alla legge di Quincke che le suscettività di $MnCl_2$ e $NiCl_2$ stanno fra loro come 8 a 1, dato che non si discosta molto da quelli noti.

Queste ultime esperienze mostrano che pure non potendosi parlare di metodo quantitativo, tuttavia si possono eseguire confronti approssimati che possono essere sufficienti per lo studio di molte questioni.

Siccome molti dei dati esposti non s'accordano, come è facile rilevare, con alcune regole ripetutamente enunciate da qualche A., ho eseguito varie esperienze col metodo del tubo ad U, specie con soluzioni che presentavano un comportamento più anormale rispetto a dette regole.

Le soluzioni cui si riferisce la seguente tabella, furono preparate partendo da quattro soluzioni di $FeCl_3$, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ contenenti rispettiv. 1,792; 4,57; 2,49; 4,10 di detti metalli. Il dislivello veniva misurato con microscopio catetometro.

Le esperienze furono eseguite con campi da 10000 a 16000 gauss, a una temperatura ambiente di circa 15°

Per dare i risultati delle misure in unità C. G. S. ho misurato il dislivello ottenuto con acqua distillata, accettando per suscettività dell'acqua $7{,}8 \cdot 10^{-7}$; dal dislivello e dall'intensità del campo nelle altre esperienze. calcolava il valore della suscettività nelle soluzioni esaminate.

Nella 3ª colonna è data la suscettività moltiplicata per 10^7; nella 4ª la suscettività della sostanza disciolta ottenuta sottraendo la costante dell'acqua.

Soluz. magnetica	*Sostanze aggiunte*	K· 10^7	Δ
20 cc. soluz. $FeCl_3$	—	+10,16	17,86
id. id.	20 cc. citrato amm. n + 5 cc. NH_3 (0,92)	10,72	18,52
id. id.	» tartarato amm. n »	9,05	16,85
id. id.	10 cc. citrato amm. n »	8,05	15,85
10 cc. soluz. $FeCl_3$	—	2,12	9,94
id. id.	20 cc. citrato amm. n + 5 cc. NH_3 (0,92)	2,50	10,3
id. id.	10 » »	2,40	10,2
id. id.	gr. 4 ac. chinico + 10 cc. NH_3 (0 92)	2,50	10,3
id. id.	20 cc. salicilato amm. n + 5 cc. NH_3 (0 92)	2,35	10,15
id. id.	gr. 3,64 mannite + 5 cc. NH_3 (0,92)	— 2,03	5,77
id. id.	gr. 10 glicerina + 5 cc. NH_3 (0,92)	— 0,28	7,52
10cc. soluz. $MnCl_2$	—	+17,55	25,33
id. id.	10 cc. citrato amm. n + 5 cc. NH_3 (0,92)	+36,01 a 18,01 [1]	23,81a25,9
20cc. soluz. $COCl_2$	—	+10,86	18,66
id. id.	20 cc. soluz. NH_4Cl. 10 % + 5 NH_3 (0,92)		
	subito	8,9	16.17
	dopo 1/2 ora	7,29	15,09
	dopo 2 ore	3,10	11,9
	dopo 24 ore	— 0,56	7,24
id. id.	20 cc. citrato amm. n ; 5 cc. NH_3 (0,92)	10,1	17,9
20 cc. soluz. $NiCl_2$	—	3,9	11,7
id. id.	20 cc. cloruro amm. 10 % + 5 NH_3 (0,92)	2,3	10,1
id. id.	20 cc. citrato amm. » + »	3.7	11,5

(1) Queste esperienze furono eseguite con le soluzioni preparate di fresco: dopo qualche tempo interviene evidentemente una alterazione della soluzione la quale sembra portare da principio a un aumento forse per la formazione di composti manganici e poi a una diminuzione per la formazione di MnO_2 colloidale. Questa forse è la ragione per la quale non ho potuto ottenere dati esattamente concordanti, ma variabili nei limiti sopraindicati.

Segue dal complesso di queste ricerche che pure essendovi innegabilmente una relazione fra dissociazione elettrolitica e suscettività magnetica essa non è così semplice come è stata prospettata da taluni Autori i quali hanno ammesso senz'altro che la suscettività dipenda «dagli ioni liberi» degli «elementi magnetici» cioè dalla concentrazione di questi.

Ciò che a me pare risulti è che la «unica condizione veramente necessaria» perchè i sali di elementi magnetici mostrino una notevole suscettività in soluzione è che essi «partecipino di una carica elettrica» siano essi liberi o no. Ciò è mostrato dalla suscettività minore dei sali magnetici in alcool e nulla in etere (liquido pochissimo dissociante), dalla minore suscettività dei sali ferrosi (aventi $^2/_3$ della carica dei ferrici) di fronte ai ferrici e probabilmente dei manganosi di fronte ai manganici. Tale condizione non è però sufficiente perchè quando il ferro, o il manganese ecc. sono legati a un ione complesso essi possono manifestare una diversa suscettività a seconda della natura e composizione del ione complesso.

Il Pascal, il quale ha riconosciuto che non si salta bruscamente dalla forte suscettività di un sale semplice di ferro alla suscettività nulla di taluni complessi, ma esistono casi intermedi, fa delle distinzioni fra sali complessi secondo il grado della loro complessità, affermando che la suscettività diminuisce coll'aumentare di quella. Egli trova p. es. che $K_3Fe(CN)_6$ che non precipita con solfuro ammonico, ha una suscettività minima, mentre altri complessi dai quali il ferro precipita con questo reattivo hanno una suscettività, per quanto minore a quella dei sali semplici, tutt'altro che trascurabile. Ora volendo mettere in relazione questi fatti colla teoria della dissociazione elettrolitica, come ha fatto qualche A. nell'interpretare questi ed altri dati si presenta una seria difficoltà.

Ciò che generalmente si designa come maggiore o minore complessità di un ione, dal punto di vista della teoria delle soluzioni, corrisponde precisamente all'esistenza di una minore o maggiore dissociazione parziale. É noto che gli ioni complessi (come gli anioni dei sali acidi) sono alla lor volta debolmente dissociati si che talora pure venendo a mancare talune delle reazioni caratteristiche, se ne verificano altre nelle quali s'ingenerano prodotti a minimo prodotto di solubilità. Ma quali sono le differenze fra le concentrazioni degli ioni metallici liberi in questi complessi la cui diversa dissociazione

parziale può mettersi in evidenza solo coi più sensibili reattivi? È facile persuadersi che nella maggior parte dei casi, quando si passa da un sale ordinario di un metallo ai meno complessi dei suoi sali si ha una diminuzione di concentrazione degli ioni liberi rispetto alla quale è trascurabile la differenza di concentrazione fra un complesso e l'altro.

Esaminiamo p. es. il caso del pirofosfato ferrico in soluzione ammoniacale studiato dal Pascal, nei quale detto A. trova una sosuscettività pressochè intermedia fra quella dell'acqua e di una soluzione di ugual concentrazione (rispetto a Fe) di cloruro ferrico Detta soluzione non precipita con potassa: precipita però con solfuro ammonico a differenza dei prussiati. Ora se si pensa che il prodotto di solubilità dell'idrato ferrico è bassissimo ($1,3 \cdot 10^{-36}$ secondo Muller), che i sali ferrici sono notevolmente dissociati, che infine dissociatissimo è l'idrato potassico, si conclude, lasciando anche il più gran margine per un'opposta presupposizione, che la concentrazione del ferroione in detto complesso dev'essere migliaia di volte inferiore che in una soluzione equimolecolare di cloruro ferrico. Se anche ammettiamo che nei ferricianuro potassio la concentrazione dell'ione ferro sia addirittura nulla, la conclusione è ovvia: posto che la suscettività sia dovuta agli ioni liberi di ferro si dovrebbe avere un'enorme differenza fra suscettività delle soluzioni di cloruro ferrico e della soluzione ammoniacale di pirofosfato e minima, anzi addirittura non misurabile, la differenza fra pirofosfato e ferricianuro i quali dovrebbero ambedue avere una suscettività pressochè nulla. Ora ciò è in modo evidente contraddetto dalie stesse e sperienze di Pascal. Ciò poi che è ancora più decisivo è il comportamento, da me studiato, delle soluzioni ammoniacali di ferro e di manganese in citrato ammonico. La soluzione di ferro in citrato ammonico non precipita con forte eccesso di ammoniaca. non precipita con fosfati alcalini, con cianuri ecc. nè con altri reattivi pure capaci di formare coll'ione ferro prodotti di minima solubilità: fa eccezione il solo solfuro ammonico. Si conclude che vi dev'essere un enorme differenza tra la concentrazione dell'ione ferro in soluzione di $Fe\ Cl_3$ e soluzione ammoniacale di ferro in citrato ammonico: ebbene nonostante questo la suscettività di detta soiuzione è superiore a quella di cloruro di ferro solo e le soluzioni di altri complessi con ossiacidi hanno suscettività superiore, uguale o di poco inferiore alla soluzione

stessa di cloruro ferrico. Il Wiedemann aveva già trovato che qualche ossalato complesso di ferro manifesta una suscettività un pò maggiore del cloruro ferrico stesso. Ciò fu attribuito a fenomeni di idrolisi (?).

Sull'idrolisi dei sali di ferro e sui prodotti colloidali o no generati da essa, mi riservo di ritornare in altra nota; per ora faccio notare che con soluzioni diluitissime di cloruro di ferro, le quali dovrebbero essere completamente idrolizzate, permane ancora, se la soluzione è preparata di fresco, una suscettività ben apprezzabile col metodo da me indicato, ed inoltre che colle soluzioni di cloruro ferrico impiegate pel confronto colle soluzioni complesse, l'idrolisi si poteva calcolare inferiore al 5% e quindi non tale da spostare menomamente le conclusioni precedenti: d'altra parte, ciò che s'è constatato col ferro, si verifica anche con gli stessi complessi di manganese, mentre che i sali manganosi sono trascurabilmente idrolizzati. É da notarsi anche che diminuendo la quantità di citrato ammonico e tenendo costante quella del ferro (con che naturalmente si favorisce la dissociazione parziale del complesso) diminuisce la suscettività, ciò che probabilmente è dovuto alla trasformazione di parte del complesso in sale basico colloidale com'ebbi già a dimostrare [1]; alla stessa causa probabilmente è dovuta in parte la minore suscettività dei complessi con alcoli polivalenti.

Da tutto ciò mi sembra dunque si possa arguire che non esìste, nonchè proporzionalità, dipendenza alcuna fra la concentrazione degli ioni liberi dei metalli magnetici e la suscettività; questa dipende solo dalla composizione chimica del complesso. E il fatto che in qualche complesso la suscettività possa essere anche maggiore che nei sali semplici potrebbe accordarsi colla circostanza dianzi accennata della necessità che il metallo partecipi da solo o insieme ad altri elementi di una carica elettrica; poichè p. es. i sali compiessi col citrato ammonico ammoniacale, non sono più sali ferrici ma sali di ammonio i quali sono di solito più dissociati dei sali ferrici.

Ammettendo dnnque che solo dalla composizione dell'ione complesso contenente l'elemento magnetico, cioè dagli elementi o gruppi

[1] Snll'az. dei sali di magnesio sui complessi ecc. - Gazz. Chim., 1° semestre 1914.

che ne fanno parte, dipenda la suscettività, si presenta la questione di studiare le regole secondo le quali si esplica questa azione di altri elementi o gruppi. Certo non si può pensare a un'azione addittiva, cioè all'esistenza di costanti atomiche positive o negative dalla cui somma algebrica possa risultare la costante del complesso.

Ma ormai anche per tutte le costanti fisiche pochi sostengono ancora l'ipotesi dell'esistenza di costanti atomiche additive o costanti costitutive dalla somma delle quali risulti la costante del composto. Tale ipotesi semplicista è stata certo uno dei più dannosi preconcetti della vecchia chimico fisica. Le leggi dedottene si possono considerare al più come regole empiriche, valide in qualche caso a caratterizzare certi aggruppamenti tipici. Le laboriose ricerche eseguite dal Pascal sulla suscettività magnetica dei composti organici, confermano ciò che collo studio di altre costanti fisiche (potere rifrangente, volumi melecolari, costanti capillari ecc.) s'era già constatato: la necessità di cambiare continuamente i valori delle costanti costitutive secondo le categorie delle sostanze esaminate.

In generale possiamo dire che il contributo atomico alle costanti fisiche dei composti è una variabile che dipende dagli altri atomi e probabilmente dall'ordine di aggruppamento (concetto quest'ultimo che come ebbi già a dimostrare, potrebbe permettere di sostituire al concetto spaziale dell'isomeria, un concetto dinamico). Il fatto che coi composti organici, sia pure approssimativamente e con varie eccezioni, si possono stabilire costanti additive tanto per gli atomi che pei legami, mostra che, in queste sostanze, tali variabilità della componente di ciascun atomo per azione degli altri è assai attenuata. Onde lo studio delle costanti di tali sostanze non è forse il metodo più opportuno per studiare la sopra detta legge di dipendenza, come non sarebbe il metodo più opportuno studiare la teoria di Van der Waals con gas quasi perfetti, o studiare la forma di una curva desumendola da una porzione di essa approssimativamente rettilinea. É meglio forse affrontare direttamente il problema collo studio di composti inorganici perchè appunto soggetti a maggiori apparenti irregolarità, che rappresentano forse l'esponente di una legge di dipendenza mutua. Molte sono le difficoltà che si presentano, fra le quali particolarmente la necessità di tener conto della dissociazione elettrolitica; forse la via più promettente è quella dello studio dei sali complessi che va assumendo oggidì un'importanza sempre

-crescente. Dal punto di vista della suscettività magnetica i sali complessi di cobalto costituiscono un materiale ricchissimo per una tale indagine e le poche ricerche in proposito dal Feytis meriterebbero un più ampio sviluppo.

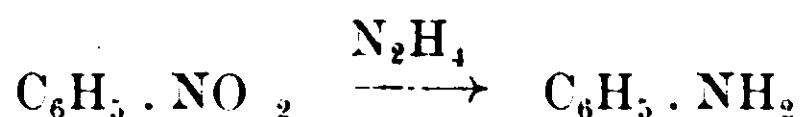
Pisa. — Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico.

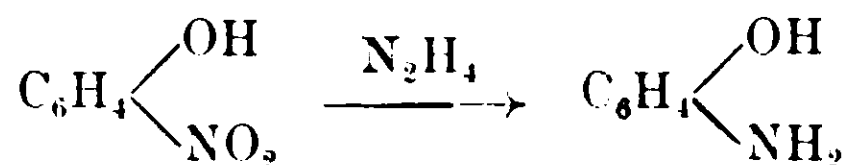
Nuovo metodo di preparazione dei tetrazoli

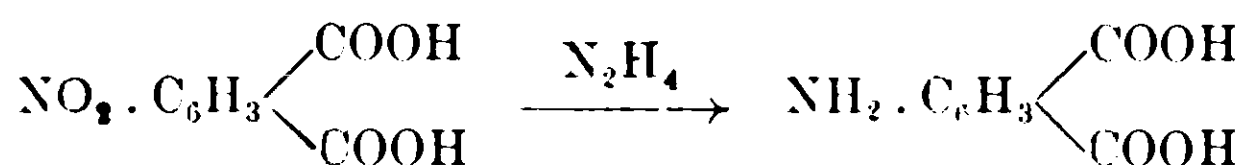
Nota di G. PONZIO e C. MACCIOTTA.

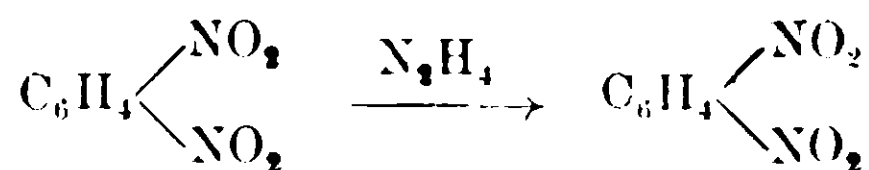
Il comportamento dei nitroderivati verso l'idrato di idrazina è già stato studiato da vari Autori, ed è molto differente da caso a caso.

Il nitrobenzolo è ridotto in anilina [1]

$$C_6H_5 . NO_2 \xrightarrow{N_2H_4} C_6H_5 . NH_2$$

l'o- e il p- nitrofenolo son ridotti rispettivamente in o- e p- amidofenolo [2]

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix} \right. \xrightarrow{N_2H_4} C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} \right.$$

l'acido 4-nitroftalco è ridotto in acido 4-amidoftalico [3]

$$NO_2 . C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right. \xrightarrow{N_2H_4} NH_2 . C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.$$

il m-dinitrobenzolo è ridotto in m-nitranilina [4]

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} \right. \xrightarrow{N_2H_4} C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} \right.$$

gli acidi 2,4 — e 3,5 — dinitrobenzoico son ridotti rispettivamente negli acidi 2,4 — e 3,5 — nitroamidobenzoico [5]

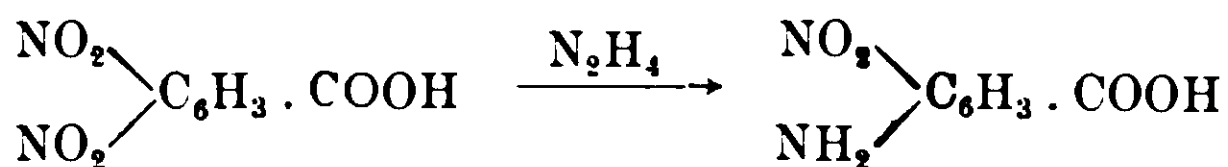
[1] Rothenburg, Berichte *26*, 2060 (1893) e Bollenbach, Journ. f. Prakt. Chemie *76*, 299 (1907).

[2] Bollenbach, Journ. f. Prakt. Chemie *76*, 299 (1907).

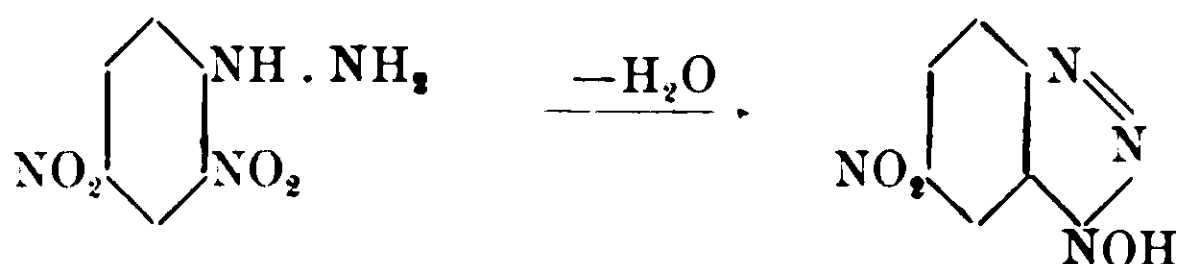
[3] Hoesch, Journ. f. Prakt. Chemie *76*, 236 (1907).

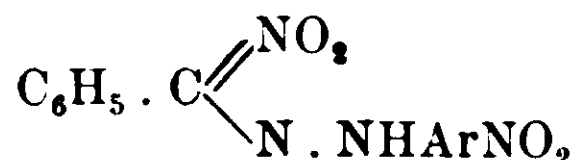
[4] Bollenbach, Journ. f. Prakt. Chemie *76*, 300 (1907).

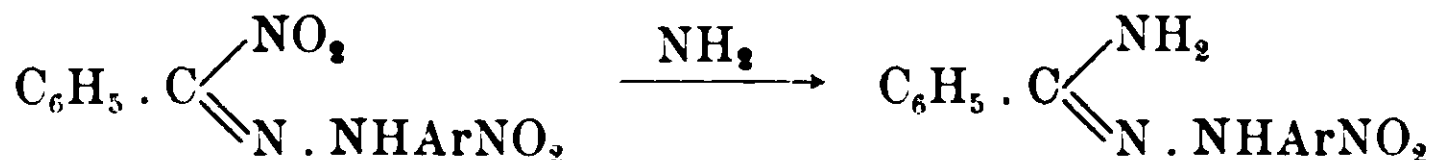
[5] Riedel, Journ. f. Prakt. Chemie *76*, 255 (1907) e Bollenbach, id., 255.

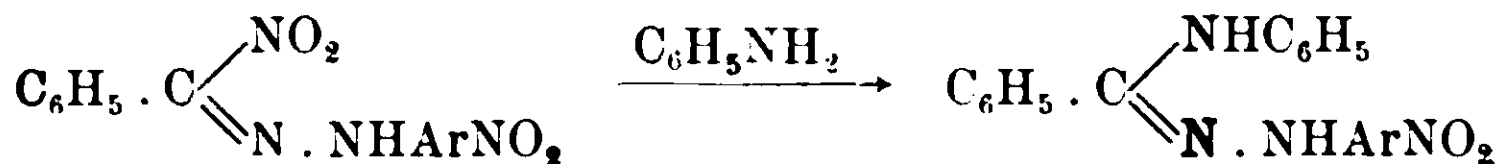
$$\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3 . COOH \xrightarrow{N_2H_4} \begin{matrix} NO_2 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3 . COOH$$

ma nessun nitroamido composto è ridotto nel diamidoderivato corrispondente ([6])

Così pure non reagiscono coll'idrato di idrazina gli acidi m- e p-nitrobenzoico $NO_2 . C_6H_4 . COOH$ ([7]) e la 1, 2, 4, 6- trinitrofenilidrazina $(NO_2)_3C_6H_2 . NH . NH_2$ ([8]) ; per contro la 1, 2, 4- dinitrofenilidrazina è trasformata, per eliminazione di una molecola di acqua, in m- nitrobenzazimidolo ([9])

$$NO_2C_6H_3(NO_2)NH . NH_2 \xrightarrow{-H_2O} NO_2C_6H_3\langle N{=}N{-}N(OH)\rangle$$

Tutti però i composti di cui si occuparono i chimici sopracitati contengono il nitro- o i nitrogruppi nel nucleo benzolico. Abbiamo perciò creduto non privo di interesse studiare l'azione dell'idrato di idrazina su composti nei quali il nitrogruppo fosse legato ad un atomo di carbonio alifatico, ed, in qnesta prima Nota sull'argomento, riferiamo i risultati delle esperienze fatte cogli arilidrazoni nitrosostituiti della fenilnitroformaldeide

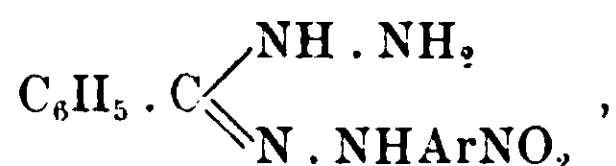
$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow N . NHArNO_2 \end{matrix}$$

Abbiamo cominciato da questa serie di composti perchè ci era noto, da precedenti lavori, che il nitrogruppo legato all'atomo di carbonio alifatico, in essi contenuto, è facilmente sostituibile dall'amidogruppo per mezzo dell'ammoniaca ([10])

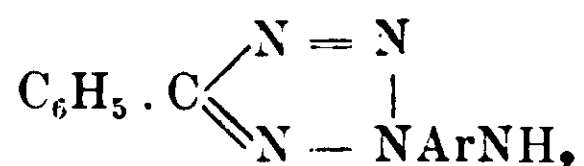
$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow N . NHArNO_2 \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} C_6H_5 . C\begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow N . NHArNO_2 \end{matrix}$$

e dal gruppo fenilamidico per mezzo dell'anilina ([11]).

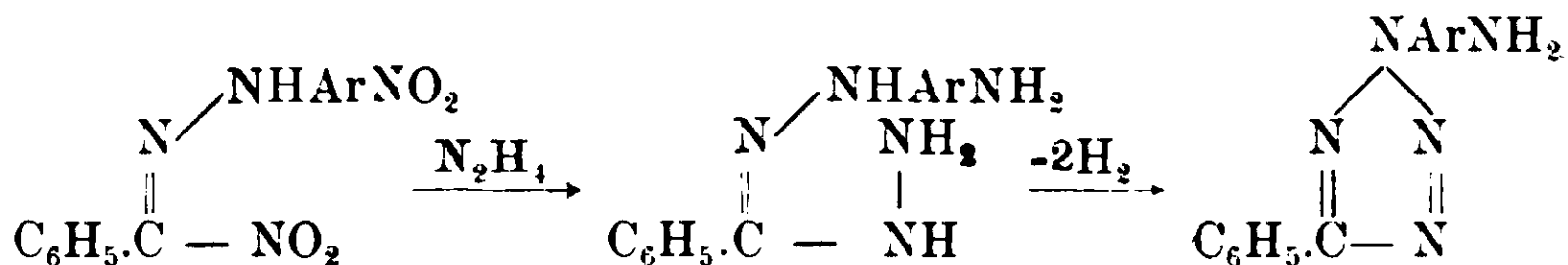
$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow N . NHArNO_2 \end{matrix} \xrightarrow{C_6H_5NH_2} C_6H_5 . C\begin{matrix} \nearrow NHC_6H_5 \\ \searrow N . NHArNO_2 \end{matrix}$$

([1]) Curtius. Journ. f. Prakt. chemie *76*, 235 (1907)
([2]) Bollenbach, Journ. f. Prakt. chemie *76*, 300 (1907).
([3]) Mayer, Journ. f. Prakt. chemie *76*, 379 (1907).
([4]) Mayer, Journ. f. Prakt. chemie *76*, 383, (1907).
([5]) Gazz. Chim. *40*, I, 77 e 312 (1910).
([6]) Gazz. Chim. *40* II, 153 (1910).

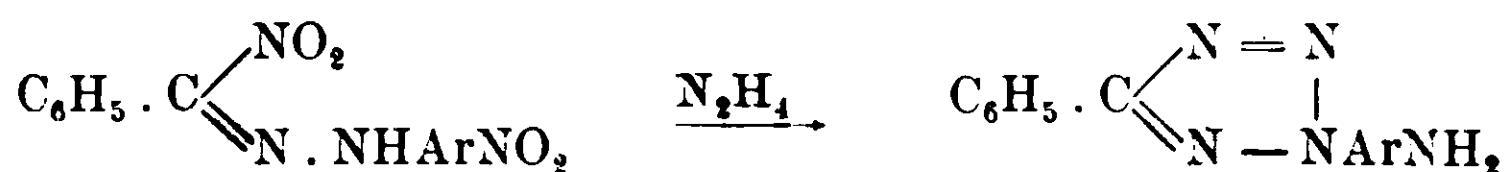
Orbene, il comportamento degli azilidrazoni nitrosostituiti della fenilnitroformaldeide verso l'idrato di idrazina, se è inizialmente simile a quello delle altre basi su accennate, conduce, in definitiva, a composti assai più interessanti di quelli che si potevano, per analogia, prevedere.

Infatti, mentre si può supporre che dapprima abbia luogo la sostituzione del nitrogruppo legato all'atomo di carbonio alifatico, col residuo dell'idrazina e la conseguente formazione di idrazonidrazidi

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup NH . NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NHArNO_2 \end{matrix} ,$$

si ottengono, come prodotti finali della reazione, amidotetrazoli

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup N = N \\ \quad\quad | \\ \diagdown\!\!\diagdown N - NArNH_2 \end{matrix}$$

L'idrato di idrazina, adunque, riduce il nitrogruppo del nucleo benzolico, ma non quello legato all'atomo di carbonio alifatico, che tuttavia sposta, sostituendolo col residuo $—NH . NH_2$. Dalle idrazonidrazidi così risultanti, ed instabili, si costituisce poi l'anello tetrazolico per una successiva deidrogenazione, passandosi così a derivati dell'1, 2, 3, 5-tetrazolo ([1]).

$$\begin{matrix} N \diagup NHArNO_2 \\ \| \\ C_6H_5.C - NO_2 \end{matrix} \xrightarrow{N_2H_4} \begin{matrix} N \diagup NHArNH_2 \\ \| \quad\quad NH_2 \\ \| \quad\quad | \\ C_6H_5.C - NH \end{matrix} \xrightarrow{-2H_2} \begin{matrix} NArNH_2 \\ \diagup \diagdown \\ N \quad N \\ \| \quad \| \\ C_6H_5.C - N \end{matrix}$$

La facilità colla quale questi ultimi composti si formano, permette di considerare la reazione

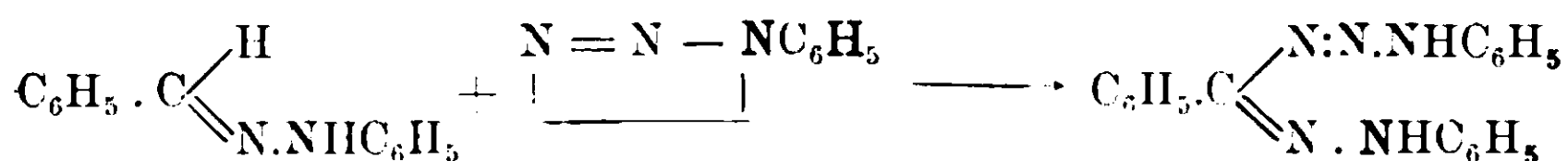
$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NHArNO_2 \end{matrix} \xrightarrow{N_2H_4} C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup N = N \\ \quad\quad | \\ \diagdown\!\!\diagdown N - NArNH_2 \end{matrix}$$

come utilissima per la preparazione di alcuni tetrazoli ai quali, per altra via, non si potrebbe arrivare; poichè essa ha sempre luogo con ottimo rendimento, per quanto sia più rapida cogli arilidrazoni p-nitrosostituiti che non con quelli o-nitrosostituiti.

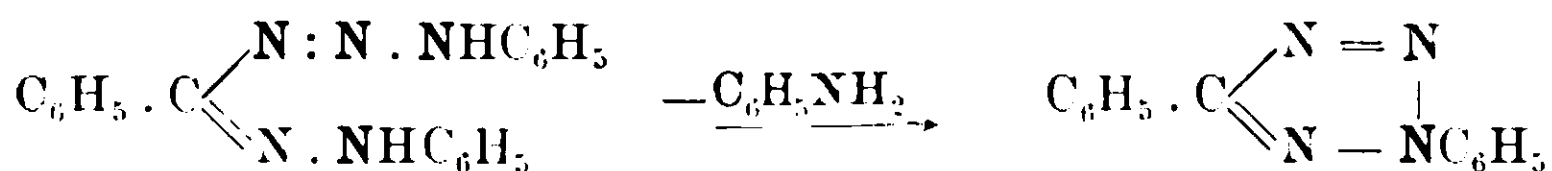
I prodotti di partenza per queste sintesi sono il fenildinitrometano ed il fenilmononitrometano, composti facilmente accessibili.

([1]) Adottiamo la nomenclatura del Lexikon.

Della preparazione del primo (da benzaldossima e tetrossido di azoto) non ci occupiamo, avendola già descritta in altra Nota [1]; diremo soltanto che il secondo, ottenuto col metodo di Wislicenus e Enres [2] (da cianuro di benzile, nitrato di etile ed etilato sodico) diventa adatto allo scopo con una semplice distillazione col vapore. Da essi, cogli acetati di arilidrazoni si passa poi, senza difficoltà, agli arilidrazoni della fenilnitroformaldeide e quindi, per mezzo dell'idrato di idrazina, agli amidotetrazoli, i quali. essendo tutti facilmente diazotabili, possono dare numerosi derivati, che ci riserviamo di studiare prossimamente.

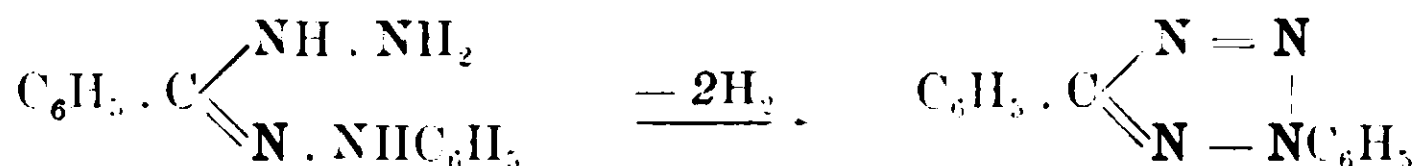
Vogliamo infine far osservare come la reazione da noi trovata abbia una certa analogia colla sintesi dei tetrazoli di Dimroth e Merzbacher [3]. Questi chimici ottengono, per esempio, l'1,4-difenil-1,2.3,5-tetrazolo per azione della fenilazide [4] sul benzalfenilidrazone in presenza di etilato sodico, ed ammettono che dapprima si formi un prodotto di addizione

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown N.NHC_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix} N = N - NC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N:N.NHC_6H_5 \\ \diagdown N . NHC_6H_5\end{matrix}$$

il quale poi perde una molecola di anilina

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup N : N . NHC_6H_5 \\ \diagdown N . NHC_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{-C_6H_5NH_2} C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup N = N \\ \quad\ \ | \\ \diagdown N - NC_6H_5\end{matrix}$$

Nel nostro caso, facendo astrazione del nitrogruppo che si trova nel residuo arilidrazonico, si avrebbe dapprima un prodotto di sostituzione

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown N . NHC_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{H_2N . NH_2} C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NHNH_2 \\ \diagdown N . NHC_6H_5\end{matrix}$$

che poi perderebbe semplicemente due molecole di idrogeno

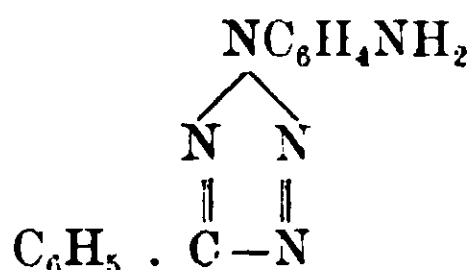
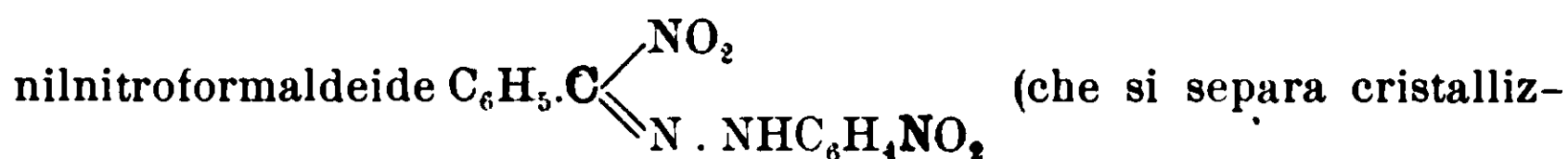
$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NH . NH_2 \\ \diagdown N . NHC_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{-2H_2} C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup N = N \\ \quad\ \ | \\ \diagdown N - NC_6H_5\end{matrix}$$

(1) Gazz. chim. *38*, I. 512 (1908)

(2) Berichte. *35*, 1755 (1902).

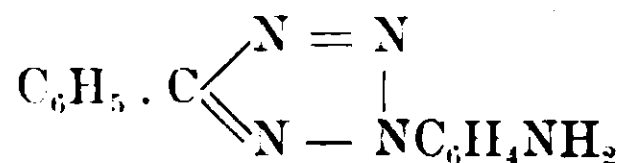
(3) Berichte, *43*, 2898 (1910).

(4) La reazione si spiega molto meglio dando alla fenilazide la formola $C_6H_5 - N = N \equiv N$, che deriva da quella $N \equiv N = NH$, proposta da Angeli (Rendic. Acc. Lincei 1911, I. 626) per l'acido azotidrico.

4-fenil-1-[p-amidofenil]-1, 2, 3, 5-tetrazolo

$$\begin{array}{c} NC_6H_4NH_2 \\ N \quad N \\ \| \quad \| \\ C_6H_5 \,.\, C-N \end{array}$$

Si tratta il sale potassico del fenildinitrometano con acetato di fenildiazonio e si scioglie il prodotto della copulazione in etere umido, ovvero si tratta il sale sodico del fenilmononitrometano con acetato di p-nitrofenildiazonio [1], e sul p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide $C_6H_5.C\begin{cases} NO_2 \\ N\,.\,NHC_6H_4NO_2 \end{cases}$ (che si separa cristallizzato nel primo caso, amorfo nel secondo, ma sempre puro) si fa agire l'idrato di idrazina.

Gr. 5,6 di idrazone si sospendono, a tale scopo, in 40 cc. di alcool, si addizionano gr. 24 di idrato di idrazina, e si scalda a bagno maria in apparecchio a ricadere fino a che sia cessato lo sviluppo gassoso e la soluzione, che dopo un certo tempo prende origine e che dapprima è colorata intensamente in rosso-bruno, siasi schiarita, per il che occorrono circa 24 ore. Si aggiunge molta acqua e la sostanza solida separatasi si fa bollire con acido cloridrico diluito, ove rimangono indisciolte appena traccie di impurezze.

Il cloridrato del tetrazolo cristalizza per raffreddamento e, separatolo dalle acque madri, lo si tratta senz'altro con ammoniaca diluita, la quale mette in libertà il *4-fenil-1-[p-amidofenil]-1,2,3,5-tetrazolo*

$$C_6H_5\,.\,C\begin{cases} N = N \\ \qquad | \\ N - NC_6H_4NH_2 \end{cases}$$

Questo, cristalizzato dall'alcool, si presenta in lunghi aghi, e dal benzolo in piccoli prismi, bianchi, fusibili, a 164° senza decomposizione.

I. Gr,0,2923 di sostanza fornirono gr. 0,7004 di anidride carbonica e gr. 0,1261 di acqua.

II. Gr. 0,0993 di sostanza fornirono cc. 25,9 di azoto (Ho = 746,5 t = 17°, 5), ossia gr. 0,029661.

[1] Gazz. Chim. *40*, I, 81, (1910).

III. Gr. 0,1018 di sostanza fornirono cc. 26,5 di azoto (Ho = 740,5 t = 18°, 5), ossia gr. 0,029371.

Cioè su cento parti:

	trovato			calcol. per
	I	II	III	$C_{13}H_{11}N_5$
Carbonio	65,69	—	—	65,82
Idrogeno	4,79	—	—	4,64
Azoto	—	29,87	29,44	29,53

All'aria si colora un pò in giallo, specialmente se umido e sotto l'azione della luce.

È discretamente solubile a caldo e poco a freddo in benzolo; un pò più solubile nel cloroformio; solubile in acetone; poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in ligroina; solubile in traccia nell'acqua bollente; quasi insolubile nell'etere e nell'acqua fredda.

Cogli acidi minerali dà sali ben cristalizzati, ma tutti più o meno facilmente idrolizzabili.

Forma p. es. un solfato $(C_{13}H_{11}N_5)_2H_2SO_4 . H_2O$ che cristalizza dall'acqua acidulata con acido solforico (ove è poco solubile e caldo e pochissimo a freddo) in laminette bianche, la quali si colorano un po' all'aria e riscaldate imbruniscono, alterandosi, ma senza fondersi; verso 215°.

I. Gr. 0,6110 di sostanza perdettero a 105° gr. 0,0177 di acqua.

II. Gr. 0,0911 di sostanza anidra fornirono cc. 19 di azoto (Ho = 743,5 t = 18°,5), ossia gr. 0,021919.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per	
		$(C_{13}H_{11}N_5)_2H_2SO_4H_2O$	$(C_{13}H_{11}N_5)_2H_2SO_4$
	I		
Acqua	2,89	3.04	—
Azoto	24,06	—	24,47

Dà pure un nitrato $C_{13}H_{11}N_5 . HNO_3$ che cristalizza dall' acqua bollente (acidulata con acido nitrico) ove è estremamente poco solubile, in fini aghi bianchi splendenti, i quali all'aria si colorano un pò e riscaldati cominciano ad imbrunire verso 180° per decomporsi poi, con sviluppo gassoso, verso 200°.

Gr. 0,0946 di sostanza fornirono cc. 23,3 di azoto (Ho = 746,5 t = 19°), ossia gr. 0,026513.

Cioè su cento parti:

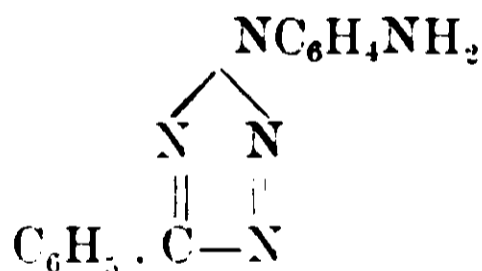
Calcolato per $C_{13}H_{11}N_5 . HNO_3$, azoto 28,00; trovato, azoto 28,02.

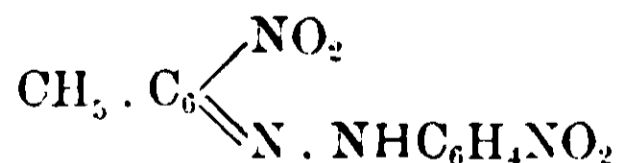
Il cloridrato $C_{13}H_{11}N_5 . HCl$ invece è un pò più solubile nell'acqua, sia a freddo che a caldo, e forma aghi bianchi che si colorano alquanto all'aria e, riscaldati si fondono con decomposizione verso 210° imbrunendo già a 200°. Però esso perde col disseccamento alla temperatura ordinaria un pò di acido cloridrico, come risulta dall'analisi.

La base non forma, per contro, un acetato, poichè essa si scioglie bensì facilmente a caldo nell'acido acetico diluito, ma per raffreddamento della soluzione cristallizza inalterata.

Che il nostro composto abbia realmente la formula dì struttura sopra assegnatagli risulta dal fatto che diazotandone il solfato e scaldando il diazo con alcool, si trasforma in 1, 4-difenil-1, 2, 3, 5-tetrazolo $C_6H_5 . C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N = N}{\diagdown N - N\, C_6H_5}$ il quale, cristallizzato dall'alcool acquoso, si fonde a 101°, conforme ai dati di Wedekind (1), corretti da Dimroth e Merzbacher (2), e da Forster e Cardwell (3).

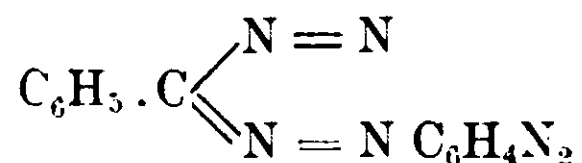
4-fenil-1-[o-amidofenil]-1, 2, 3, 5-tetrazolo.

$$\begin{array}{c} NC_6H_4NH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \qquad N \\ \| \qquad | \\ C_6H_5 . C - N \end{array}$$

Dal sale sodico del fenilmononitrometano e acetato di o-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide (4)

$$CH_3 . C_6 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO_2}{\diagdown N . NHC_6H_4NO_2}$$

Questo lo si sospende in alcool e lo si riscalda con idrato di idrazina nelle condizioni indicate nel caso precedente. Quando è cessato lo sviluppo gassoso e la soluzione, prima rosso-bruna, si è schiarita (per il che si richiede maggior tempo che non per il p-derivato), si aggiunge acqua, si fa bollire con acido cloridrico diluito la so–

(1) Berichte, *29*, 1846 (1896) e *30*, 449 (1897).
(2) Berichte, *40*, 2403 (1907).
(3) Chem. Soc. *103*, 870 (1913).
(4) Gazz. Chim. *40*, I, 313 (1910).

stanza precipitasi, e dal cloridrato, che cristallizza col raffreddamento, si mette in libertà, per trattamento con ammoniaca il *4-fenil-1-[o-amidofenil]-1, 2, 3, 5-tetrazolo*

$$C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup N = N \\ \diagdown N = N\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$$

il quale, cristallizzato dall'alcool acquoso, si presenta in aghi appiattiti giallognoli, fusibili a 80° senza decomposizione.

Gr. 0,0987 di sostanza fornirono cc. 25,4 di azoto ($H_0 = 744$ $t = 17^0,5$), ossia gr. 0,029038.

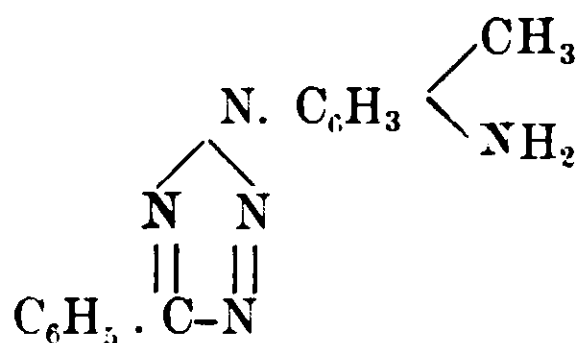
Cioè su cento parti:

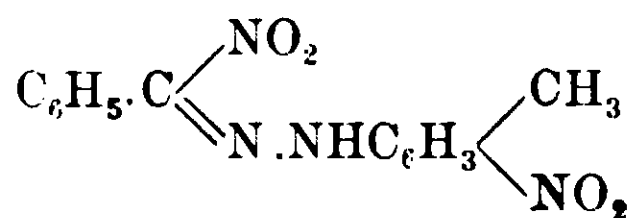
Calcolato per $C_{13}H_{11}N_5$: azoto 29, 53; trovato: azoto 29,42.

É solubile a freddo in alcool, etere, acetone, benzolo; molto a caldo e discretamente a freddo in ligroina; un po' solubile nell'acqua bollente.

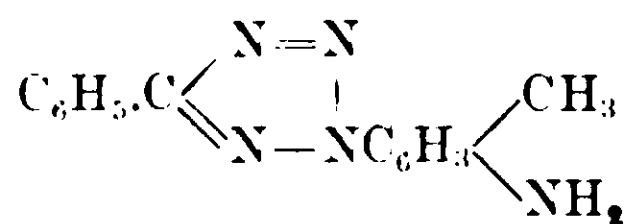
Forma sali ben cristallizzati, ma facilmente idrolizzabili.

4-fenil-1 - [o-metil-p-amidofenil] - 1, 2, 3, 5-tetrazolo

$$\begin{matrix} & & N.\ C_6H_3\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \\ & \diagup & \diagdown \\ & N & N \\ & \| & \| \\ C_6H_5. & C & - N \end{matrix}$$

Dal sale potassico del fenildinitrometano e acetato di o-metilfenildiazonio e successiva trasposizione intramolecolare del prodotto delia copulazione per mezzo dell'etere umido; ovvero, direttamente, dal sale sodico del fenilmononitrometano e acetato di o-metil-p-nitrofenildiazonio, si prepara dapprima (cristallizzato nell'un caso ed amorfo nell'altro, ma sempre puro) l'o-metil-p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide [1]

$$C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown N.NHC_6H_3\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} \end{matrix}$$

Questo, per azione dell'idrato di idrazina fornisce il *4-fenil-1[o-metil-p-amido-fenil]-1 , 2 , 3 , 5-tetrazolo*

[1] Gazz. Chim., *39*, I, 627 e II, 542 (1909).

$$C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N = N}{\diagdown N - NC_6H_3}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_3}{\diagdown NH_2}$$

il quale, isolato dal prodotto della reazione come cloridrato, e messo in libertà con ammoniaca, cristallizza dalla ligroina in prismetti bianchi, che all'aria tosto ingialliscono e si fondono a 121° senza decomposizione.

Gr. 0,0982 di sostanza fornirono cc. 24 di azoto ($H_0 = 748,5$ $t = 18^0,5$), ossia gr. 0,027443.

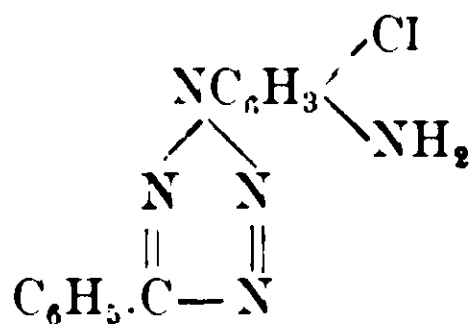
Cioè su cento parti:

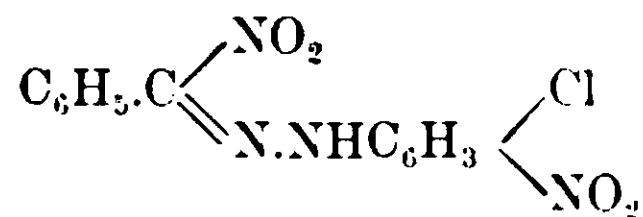
Calcolato per $C_{14}H_{13}N_5$, azoto 27,94; trovato, azoto 27,89.

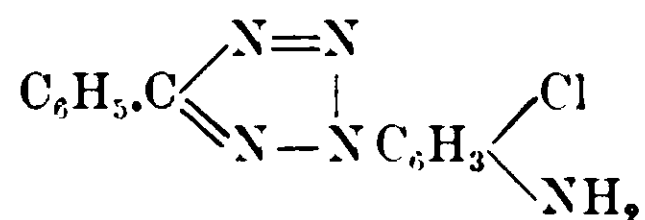
É discretamente solubile a freddo nell'alcole, più nell'acetone e nel cloroformio; molto solubile a caldo e meno a freddo in benzolo; discretamente a caldo e poco a freddo in ligroina; un pò solubile nell'acqua bollente.

Forma sali ben cristallizzati, ma facilmente idrolizzabili.

4-fenil-1-[o-cloro-p-amidofenil]-1,2,3,5-tetrazolo

$$\begin{array}{c} NC_6H_3\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown NH_2} \\ \diagup \diagdown \\ N \quad N \\ \| \quad \| \\ C_6H_5.C - N \end{array}$$

Per azione deil'acetato di o-clorofenildiazonio sul sale potassico del fenildinitrometano e successiva trasposizione intramolecolare, per mezzo dell'etere umido, del prodotto della copulazione, si ha l'o-cloro-p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide ([1])

$$C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO_2}{\diagdown N.NHC_6H_3}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown NO_2}$$

dal quale, per trattamento con idrato di idrazina, si passa al *4-fenil-1-[o-cloro-p-amido-fenil]-1, 2, 3, 5 - tetrazolo*

$$C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N = N}{\diagdown N - N\,C_6H_3}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown NH_2}$$

che, isolato dal prodotto della reazione come cloridrato e messo in

([1]) Gazz. Chim., *39*, I, 62. II. 5427 (1909) e *40*, I, 322 (1910).

libertà con ammoniaca, cristallizza dall'alcool acquoso in aghi appiattiti splendenti, leggermente colorati in bruno e fusibili a 134° senza decomposizione.

Gr. 0.0835 di sostanza fornirono cc. 19 di azoto ($H_0 = 743,5$ $t = 18°$), ossia gr. 0,021624.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_{10}N_5Cl$, azoto 23,78; trovato, azoto 25,83.

È solubile a freddo in alcool, etere, acetone, cloroformio; discretamente a caldo e meno a freddo in benzolo; poco a caldo e pochissimo a freddo in ligroina; non pò solubile nell'acqua bollente.

Forma sali ben cristallizzati, ma facilmente idrolizzabili.

Sassari — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università

Sulla preparazione dell'amidoguanidina e della diamidoguanidina.

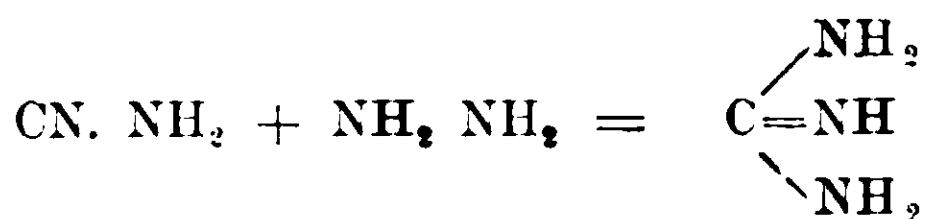
Nota di GUIDO PELLIZZARI ed AUGUSTO GAITER.

I. — *Amidoguanidina.*

L'amidoguanidina fu preparata, come è noto, da Thiele per riduzione della nitroguanidina [1] e da uno di noi per l'azione della cianamide sull'idrazina [2].

La preparazione dalla nitroguanidina era allora il metodo migliore, anzi costituiva il passaggio per la produzione tecnica dell'idrazina. Ora però che il solfato di idrazina, mercè il processo di Raschig, è messo in commercio a un prezzo assai basso e che la calciocianamide è un prodotto industriale comunissimo, la preparazione dell'amidoguanidina dalla cianamide doventava preferibile, quando specialmente si fossero trovate le condizioni per una preparazione rapida dalle sostanze suddette.

La reazione espressa schematicamente dalla seguente equazione:

$$CN.NH_2 + NH_2.NH_2 = C\begin{cases} NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

(1) Liebigs Ann., 270.1

(2) Pellizzari e Cuneo, Gazz. chim. ital., 24, I, 453.

era stata eseguita allora per ebullizione prolungata di una soluzione alcoolica di cianamide e monocloridrato di idrazina. La reazione può farsi con qualunque sale neutro di idrazina, formandosi il relativo sale di amidoguanidina. Coi sali acidi, come ad esempio coll'ordinario solfato d'idrazina, la reazione è turbata da fenomeni di idrolisi sul prodotto che si forma. Cosi anche adoperando direttamente l'idrato d'idrazina o il carbonato, l'amidoguanidina, che pur si forma, poi in gran parte si decompone se non è salificata. Dopo molti tentativi siamo riusciti ad avere dalla calciocianamide e solfato d'idrazina l'amidoguanidina in forma di bicarbonato e in quantità quasi teorica con semplici e rapide operazioni: questo sale decomposto coi diversi acidi fornisce facilmente i corrispondenti sali di amidoguanidina.

Preparazione del bicarbonato di amidoguanidina.

Gr. 100 di calciocianamide commerciale di recente fabbricazione, si pongono in una capsula con c. c. 250 di acqua e agitando con un pestello vi si versano 19 c. c. di acido solforico comune a 65,5° B. diluito con 200 c. c. di acqua, quindi si aggiungono gr. 60 di solfato di idrazina polverizzato. La massa si scalda un poco spontaneamente, ma ciò non porta nessun danno, anzi serve a sollecitare l'attacco della calciocianamide e si svolge un pò di anidride carbonica per del carbonato di calcio che sempre contiene quel prodotto industriale. La miscela pastosa si lascia a sè per un'ora agitandola ogni tanto, quindi si filtra alla pompa sopra un largo imbuto di porcellana a pareti diritte con diaframma bucherellato e si lava con 250 c. c. di acqua. Il liquido che si ricava è neutro o leggermente acido e contiene cianamide libera e solfato neutro di idrazina con poche impurezze. Si scalda in capsula a b. m. bollente e cosi, mentre avviene la reazione, si concentra fino circa a 200 c. c. di volume. Se il liquido si fosse mantenuto acido anche dopo la concentrazione si neutralizza con un pò di calciocianamide. Si filtra per togliere un pò di solfato di calcio depositato colla concentrazione insieme a traccie di ossido di ferro e il liquido limpido si seguita a scaldarlo in un bicchiere immerso in un bagno maria bollente, procurando di mantenere il volume a circa 200 c. c. Il riscaldamento dura in tutto 7 ore, ciò è stabilito dalla quasi scomparsa della cianamide constatata con un saggio col nitrato d'argento ammoniacale.

Alla soluzione fredda e limpida si aggiunge una soluzione precedentemente fatta a freddo di 48 gr. di bicarbonato di potassio polverizzato in 200 c. c. di acqua. Si forma subito un precipitato abbondante di bicarbonato di amidoguanidina, bianco, polverulento che aumenta col riposo. Raccolto alla pompa si lava fino a scomparsa della reazione dei solfati e così si ha un prodotto quasi puro, corrispondente a quello descritto da Thiele [1].

Gr. 0,120 di sostanza seccata sull'acido solforico dettero 42.6 c. c. di azoto a 18° e 741 mm.

Gr. 0,128 di sostanza dettero col calcimetro di Scheibler 23.2 cc di anidride carbonica a 14° e 745 mm.

Calcolato per CH_6N_4, CO_3H_2: N = 41.18, = CO_2 32.33

trovato %: N = 41.15, = CO_2 32.03

Il rendimento fu di gr. 54, adoperando, come si è detto, calciociamide di recente fabbricazione non alterata dall'umidità [2].

Bromidrato di amidoguanidina $CH_6N_4 . BrH$.

Questo sale che non era ancora descritto ci interessava per un ulteriore studio. Si prepara facilmente sospendendo il bicarbonato in poca acqua ed aggiungendo acido bromidrico fino a neutralizzazione.

Cristallizzato dall'acqua si ebbe in aghi prismatici lunghi, incolori che fondono decomponendosi a 149°.

Gr. 0,1149 di sostanza consumarono 2,6 cc. di sol. $^N/_{10}$ di nitrato d'argento corrispondenti a gr. 0,0592 di bromo.

Calcolato per $CN_4H_6 . BrH$: Br = 51,61 ; Trovato %: Br = 51,52.

E' molto solubile nell'acqua ma assai meno del cloridrato: poco solubile a freddo molto a caldo nell'alcool.

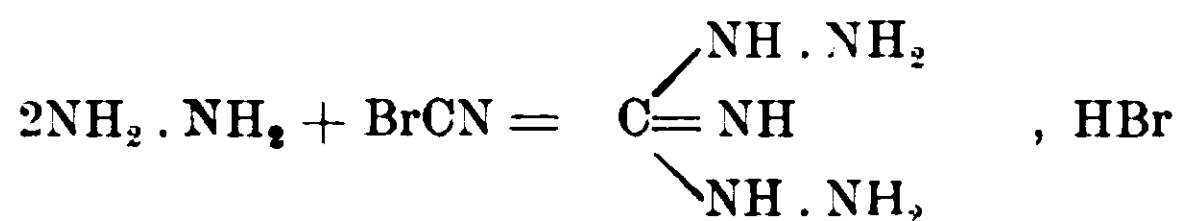
(1) Liebigs Ann. 302, 332.

(2) La calciocianamide messa attualmente in commercio a scopo agricolo, oltre che essere polverizzata, viene anche idratata con 5-9 % di acqua per decomporre il carburo rimasto inalterato e idratare l'ossido di calcio: inoltre è oleata con 2-4 % di olio pesante perchè non si agglomeri e dall'aria prenda dell'anidride carbonica per formare carbonato di calcio. Tutto ciò non nuoce alla nostra reazione e se è stata ben conservata si può calcolare che contenga circa 50 % di calciocianamide. E' bene in ogni modo fare una preparazione di prova con proporzioni ridotte, oppure fare un dosaggio della cianamide. Un campione di calciocianamide che avevamo in laboratorio da 5 anni conservata in vaso di vetro ci dette un rendimento di 30 grammi di bicarbonato di amidoguanidina per 100 di calciocianamide, mentre un altro campione comprato recentemente, ma mal conservato, non ci dette che circa gr. 10 di prodotto.

II. — *Diamidoguanidina.*

Gli alogenuri di cianogeno coll'idrazina dovrebbero dare analogamente a quanto succede coll'ammoniaca, la cianidrazide; invece questa sostanza ancora sconosciuta si unisce subito al sale di idrozina che contemporaneamente si forma per dare subito il sale di diamidoguanidina.

Così col bromuro di cianogeno e idrazina fu ottenuto il bromidrato di diamidoguanidina.

$$2NH_2 . NH_2 + BrCN = C\begin{cases} NH . NH_2 \\ NH \\ NH . NH_2 \end{cases} , HBr$$

e col cloruro di cianogeno, che è meno comodo essendo gassoso, si ottenne il cloridrato della stessa base [1].

Allora la reazione fu fatta con una soluzione acquosa di idrato di idrazina ottenuta per doppia decomposizione dal solfato coll'idrato di bario e in quelle condizioni il rendimento del bromidrato di diamidoguanidina è relativamente scarso e la purificazione è laboriosa, inquantochè si formano insieme quantità notevoli di bromidrato di amidoguanazolo (guanazina) [2] e un po' di amidocarbocarbazide [3]. Ora che l'idrato d'idrazina al 100 per % si può avere facilmente abbiamo modificata la stessa reazione eliminando l'acqua e facendola sotto l'etere riuscendo così ad avere subito un prodotto molto più puro e con buon rendimento.

Preparazione del bromidrato di diamidoguanidina.

Gr. 40 di idrato di idrazina si pongono in una bevuta di circa mezzo litro con 100 cc. di etere ordinario: si hanno così due strati di liquido con larga superfice di contatte. Tenendo la bevuta nell'acqua fredda ed agitando si versò poco a poco con un imbuto a

(1) **Rend. Soc. chim. di Roma, 1904, Voi. II, 162 o Gazz. chim. ital. 35, I, 291. Poco tempo dopo Stollè e Hofmann, senza conoscere ancora le citate pubblicazioni, stamparono una breve nota in cui descrissero il cloridrato di diamidoguanidina, ottenendolo col clornro di cianogeno e idrazina, Ber. 37, 4524. Per le date vedi la nota di priorità di Pellizzari e Cantoni, Ber. 38, 283.**

(2) **Gazz. chim. ital. 37, II, 317.**

(3) **Gazz. chim. ital. 37, I, 434.**

robinetto una soluzione di gr. 42,5 di bromuro di cianogeno sciltio in 100 cc. di etere. La reazione è energica e verso la fine nello strato acquoso comincia a separarsi il prodotto solido e alla fine si ha un magma cristallino bianco sotto l'etere. Perchè la reazione si compieti si rimescola la massa con una bacchetta finchè l'odore del bromuro di cianogeno è scomparso e allora la massa non deve avere più reazione alcalina. Si decanta l'etere, il quale non contiene nulla di utile e la parte solida rimanente si scioglie a caldo in 200 cc. di alcool.

Il prodotto che si ricava per raffreddamento è circa gr. 42 di bromidrato di diamidoguanidina abbastanza puro per essere adoprato per reazioni. Il liquido alcoolico separato può dare ancora del bromidrato di diamidoguanidina, ma siccome concentrandolo diventa troppo acquoso è bene tirarlo a secco a b. m. in capsula e riprendere il residuo coll'alcool e così se ne hanno ancora una diecina di grammi, ma un po' impuro per bromidrato di amidoguanazolo che deve essere separato per cristallizzazione frazionata. In fondo si trova del bromidrato di idrazina e conviene allora trattare con acido solforico per ricuperare l'idrazina come solfato.

Il bromidrato di diamidoguanidina si purifica cristallizzandolo dall'alcool e come è già stato descritto nel lavoro citato, cristalizza in due forme differenti: o in cristalli piccoli opachi o in aghi lunghi trasparenti che lentamente nel liquido stesso, rapidamente fuori del liquido si trasformano negli altri. Fonde a 262°-263° con lenta decomposizione e non a 267° come erroneamente fu stampato l'altra volta.

Ai sali già noti della diamidoguanidina aggiungiamo il nitrato e il corrispondente composto benzilidenico.

Nitrato di diamidoguanidina $CH_7N_5 . NO_3H$.

Gr. 10 di bromidrato di diamidoguanidina si trattano con gr. 9,7 di nitrato di piombo sciogliendo tutto in 100 cc. di acqua a caldo. Subito si separa la maggior parte del bromuro di piombo e per la concentrazione il liquido dà il nitrato della base un po' impuro per bromuro di piombo che si elimina in gran parte per successive cristallizzazioni e infine le ultime tracce si tolgono coll'idrogeno solforato. Il nitrato di diamidoguanidina cristallizza in aghi prismatici

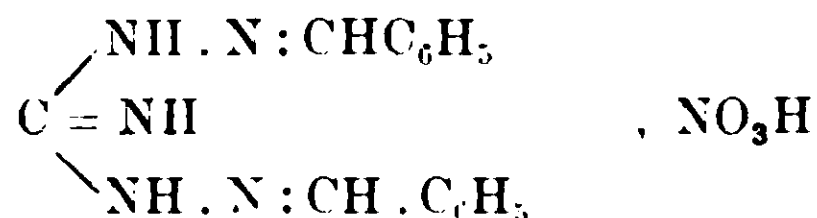
incolori di notevoli dimensioni, raggruppati in vario modo e che fondono a 143°, sono assai solubili nell'acqua anche a freddo, meno solubili sono nell'alcool.

gr. 0,1384 di sostanza dettero 63,4 cc. di azoto a 9°,5 e 757 mm.

Calcolato: N = 55,26; Trovato %: N = 55,11.

Questo nitrato trattato in soluzione concentrata con nitrato di rame e acetato sodico, forma un precipitato di piccoli cristalli di un turchino cupo, che coll'acqua si alterano per dare un precipitato molto più chiaro. E' noto che il nitrato di amidoguanidina trattato nello stesso modo dà un composto ramico di un bel colore viola.

Nitrato di dibenzilidendiamidoguanidina.

$$C \begin{cases} NH.N:CHC_6H_5 \\ =NH \\ NH.N:CH.C_6H_5 \end{cases} , NO_3H$$

Quantità calcolate di nitrato di diamidoguanidina (1 mol.) e aldeide benzoica (2 mol.) in soluzione acquosa furono fatte reagire a freddo agevolando la condensazione con qualche goccia di acido nitrico.

Cristallizzato dall'acqua si ebbe in aghi bianchi che fondono a 211-212° e che alla luce si colorano intensamente in rosso: sono molto solubili nell'alcool e poco nell'acqua.

Gr. 0,1263 di sostanza dettero 27,6 cc. di azoto a 14° e 752 mm.

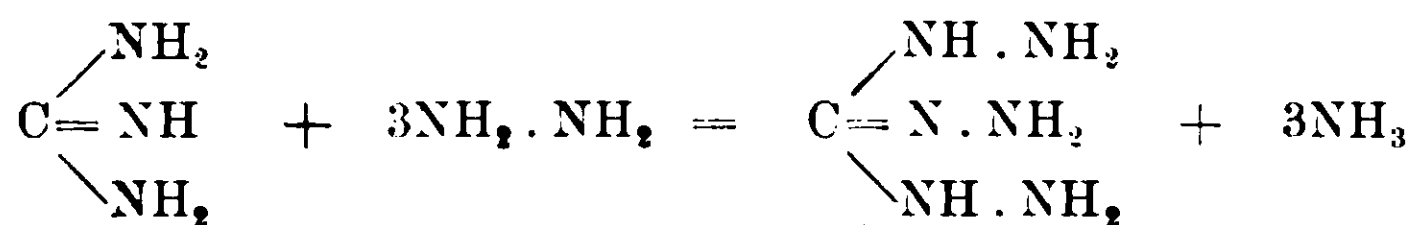
Calcolato: N = 25,61; Trovato: N = 25,71.

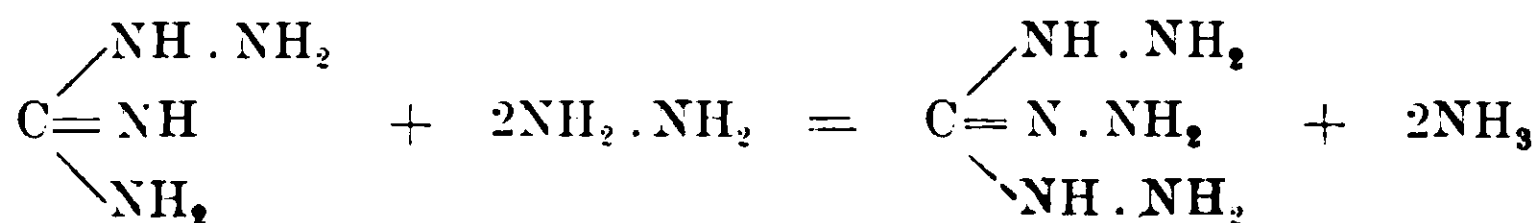
Genova — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

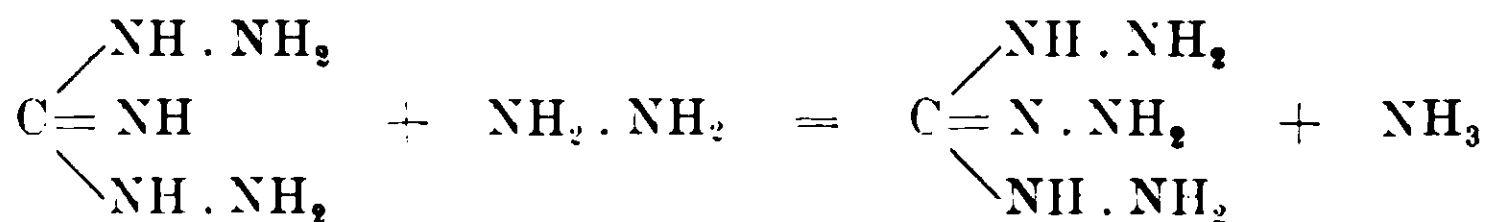
Sulla triamidoguanidina.

Nota di GUIDO PELLIZZARI e AUGUSTO GAITER.

I sali di triamidoguanidina sono stati da noi ottenuti facendo agire sui sali di guanidina l'idrato di idrazina. La reazione avviene facilmente e rapidamente con svolgimento di ammoniaca ed ai tre residui di questa si sostituiscono tre residui idrazinici:

$$C\begin{cases}NH_2\\ =NH\\ NH_2\end{cases} + 3NH_2.NH_2 = C\begin{cases}NH.NH_2\\ =N.NH_2\\ NH.NH_2\end{cases} + 3NH_3$$

Con eguale facilità si passa dai sali dell'amidoguanidina, per azione di due molecole di idrazina, a quelli della triamidoguanidina:

$$C\begin{cases}NH.NH_2\\ =NH\\ NH_2\end{cases} + 2NH_2.NH_2 = C\begin{cases}NH.NH_2\\ =N.NH_2\\ NH.NH_2\end{cases} + 2NH_3$$

Nello stesso modo si comportano i sali di diamidioguanidina, quali per azione di una molecola di idrazina passano nei sali di triamidoguanidina:

$$C\begin{cases}NH.NH_2\\ =NH\\ NH.NH_2\end{cases} + NH_2.NH_2 = C\begin{cases}NH.NH_2\\ =N.NH_2\\ NH.NH_2\end{cases} + NH_3$$

Le reazioni avvengono egualmente bene coi sali di guanidina come con quelli dell'amidoguanidina e della diamidoguanidina e si compiono scaldando dalle 2 alle 5 ore le soluzioni concentrate acquose o alcooliche dei detti sali colla quantità calcolata di idrato di idrazina. Se l'operazione è fatta in soluzione acquosa si scalda in bevuta aperta a b. m. una parte di sale coll'idrato d'idrazina sciolti in due o tre parti di acqua e il residuo che rimane quasi secco si cristallizza dall'acqua. Se l'operazione viene fatta in soluzione alcoolica, il sale si scioglie in 4 a 6 parti di alcool e dopo aggiunto l'idrato di idrazina, si fa bollire a ricadere a b. m. I sali di triamidoguanidina, che in generale sono poco solubili nell'alcool anche a caldo, si depongono mano a mano che si formano. Noi abbiamo preparato il nitrato, il bromidrato, il cloridrato e il soltocianato di triamidoguanidina che sono sali che cristallizzano magnificamente e si hanno subito perfet-

tamente incolori, benchè il liquido della reazione a freddo si colori più o meno intensamente in rosso [1].

Il picrato si ebbe per doppia decomposizione da uno dei sali precedenti. Naturalmente altri sali si potranno ottenere similmente.

I sali della guanidina e quelli dell'amidoguanidina sono praticamente i più indicati come sostanze di partenza, perchè si hanno in commercio, mentre quelli della diamidoguanidina non sono ancora nei listini e la loro preparazione richiede il non comodo uso degli alogenuri di cianogeno. Col carbonato di guanidina o col bicarbonato di amidoguanidina, di cui abbiamo dato nella nota precedente un metodo economico e rapido di preparazione, si può, in presenza di acqua, trattarli fino a neutralizzazione coi diversi acidi, e, aggiunta la quantità calcolata di idrazina, dopo riscaldamento si ottengono subito i relativi sali di triamidoguanidina.

I sali di triamidoguanidina reagiscono facilmente colle aldeidi e si formano i sali del prodotto di condensazione con tre molecole di aldeide. Il cloridrato di triamidoguanidina fu già ottenuto da Stollè [2] scaldando per diversi giorni il tetracloruro di carbonio coll'idrato di idrazina in corrente di ammoniaca: il rendimento però è molto scarso e la purificazione difficile, tanto che l'autore preferisce fare la separazione attraverso il composto benzilidenico, che però non può rendere il sale di triamidoguanidina, perchè bollito coll'acido cloridrico si scinde in benzaldeide, idrazina e carboidrazide.

Noi diamo la descrizione di alcune preparazioni intendendo che le altre si conducono in un modo simile.

Nitrato di triamidoguanidina

CN_6H_8 , NO_3H.

I. Gr. 10 di nitrato di guanidina e gr. 12,3 di idrato di idrazina furono sciolti in 60 cc. di alcool ordinario e la soluzione fu fatta bollire a ricadere a b. m. per 3 ore. Si ha subito svolgimento d'ammoniaca e dopo non molto tempo comincia a deporsi nel liquido bollente il nuovo sale in aghi bianchi. Il rendimento fu di gr. 12 in luogo di gr. 13,6 che è il rendimento calcolato.

(1) Questa colorazione, che si ha soltanto quando il liquido è alcalino, è certamente dovuta a piccole quantità di diamidotetrazina o sostanze simili (vedi Ponzio e Gastaldi, Gazz. Chim. Ital. 1913, b. 129).

(2) Berichte, 37. 3548.

II(a). Gr. 10 di nitrato di amidoguanidina e gr. 7.5 di idrato di idrazina si sciolsero in 60 cc. di alcool e si condusse l'operazione come sopra ricavando gr. 12,1 di prodotto.

II(b). Gr. 10 di bicarbonato di amidoguanidina furono sospesi in 40 cc. di acqua e quindi si aggiunse tanto acido nitrico diluito fino a reazione neutra, scaldando leggermente per sciogliere ogni cosa. Alla soluzione di nitrato di amidoguanidina così ottenuta si aggiunsero gr. 7.4 di idrato di idrazina e il liquido in bevuta aperta fu scaldato dentro un bagno maria bollente per 4 ore. Si ottiene un prodotto solido cristallino bianco frammisto a poco liquido rossastro. Rendimento gr. 9 circa.

Il prodotto si purifica per cristallizzazione dall'acqua e si ottiene in aghi lunghi incolori lucenti.

Il nitrato di triamidoguanidina l'abbiamo anche preparato per doppia decomposizione dal bromidrato della base col nitrato di piombo in soluzione acquosa. La massima parte del bromuro di piombo si elimina per filtrazione e le ultime porzioni si tolgono coll'idrogeno solforato.

Il nitrato di triamidoguanidina è assai solubile nell'acqua calda, poco a freddo ed è pochissimo solubile nell'alcool anche a caldo.

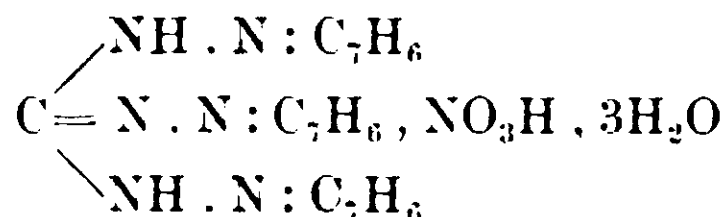
Fonde con decomposizione rapida per sviluppo gassoso a 216°, ma se l'operazione del riscaldamento si conduce con molta lentezza il punto di decomposizione si abbassa di qualche grado.

Gr. 0,0675 di sostanza dettero 32,8 cc. a 11° e 767 mm.

Gr. 0,096 di sostanza dettero 49,6 cc. a 21°,2 e 746 mm.

Calcolato $^0/_0$: N = 58,68 ; trovato : N = 58,84 — 58,80.

Nitrato di tribenzilidentriamidoguanidina

$$C\begin{cases} NH \,.\, N : C_7H_6 \\ = N \,.\, N : C_7H_6 \,,\, NO_3H \,.\, 3H_2O \\ NH \,.\, N : C_7H_6 \end{cases}$$

Gr. 1 di nitrato di triamidoguanidina si sciolse in 200 cc. di acqua e aggiunte alcune gocce di acido nitrico si versò poco a poco l'aldeide benzoica agitando fortemente la soluzione, dopo poco si separa una sostanza biancastra in aghetti microscopici che fu raccolta e lavata prima con acqua e poi coll'etere. Il composto così ottenuto seccato all'aria, contiene tre molecole di acqua. Cristallizzato dall'alcool in cui non è molto solubile si ottiene in aghi sottili bianco-gial-

lini che pare contengano pure tre molecole d'acqua ma che perdono in parte all'aria.

I. Gr. 0,4349 di sostanza separata dall'acqua persero a 100° gr. 0,049 di acqua.

II. Gr. 0,6184 di sostanza cristallizzata dall'alcool e tenuta 4 ore all'aria alla temperatura di 28°, persero a 100° gr. 0,058 di acqua.

III. Gr. 0,398 di sostanza cristallizzata dall'alcool e tenuta una giornata all'aria a 28°, persero a 100° gr. 0,0346 di acqua.

Calcolato per $CN_8H_2(C_7H_6)_3$, NO_3H, $3H_2O$: 11,13.

Trovato %: H_2O = I. 11,25. II. 9,37. III. 8,69.

Gr. 0,1416 di sostanza seccata a 100° dettero 28,1 cc. d'azoto a 27°,2 e 755 mm.

Calcolato: 22.50. Trovato %: N = 22,41.

Bromidrato di triamidoguanidina

CN_6H_8 . HBr

I. Gr. 20 di bromidrato di diamidoguanidina e gr. 6 di idrato di idrazina sciolti in 100 cc. di alcool furono fatti bollire a ricadere: benchè dopo circa 10 minuti comincino già a formarsi in seno al liquido bollente degli aghi lunghi bianchi di bromidrato di triamidoguanidina si prolungò l'ebullizione per due ore. Rendimento gr. 19,9.

II. Siccome il bromidrato di diamidoguanidina si ottiene per azione di due molecole di idrato di idrazina per una di bromuro di cianogeno, si può subito arrivare al bromidrato di triamidoguanidina con una di cianogeno, e tre di idrato di idrazina.

Gr. 30 di idrato di idrazina sotto uno strato di 90 cc. di etere furon fatti reagire con gr. 21 di bromuro di cianogeno sciolti in 50 cc. di etere; a reazione compiuta si distilla l'etere a b. m., quindi si aggiungono 50 di alcool e si fa bollire a ricadere per due ore. Rendimento gr. 23,5 e calcolato gr. 37. E' così che nella preparazione del bromidrato di diamidoguanidina, che abbiamo descritto nella nota precedente, si può avere come prodotto secondario anche il sale di triamidoguanidina se il bromuro di cianogeno fu impiegato in quantità un po' scarsa.

Il bromidrato di diamidoguanidiua decomposto verso 150-160°, cioè circa al suo punto di fusione, forma pure del bromidrato di triamidoguanidina insieme ad ammoniaca ed altri prodotti di decomposizione.

Benchè per brevità non se ne dia la descrizione, il metodo più pratico per ottenere il bromidrato di triamidoguanidina è partendo dal carbonato di guanidina o meglio dal bicarbonato di amidoguanidina come è stato detto per il nitrato.

Il bromidrato di triamidoguanidina cristallizzato dall'acqua si ottiene in aghi lunghi incolori lucenti che fondono a 232°, con forte sviluppo gassoso. Il punto di decomposizione si abbassa per lento riscaldamento: se la polvere cristallina nel tubetto non è molto sottile, verso i 200° si vedono delle particelte di sostanza muoversi e schizzare. E' molto solubile nell'acqua calda, poco a freddo, ed è poco solubile nell'alcool anche a caldo.

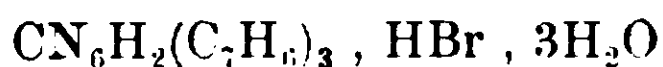
Gr. 0,1748 di sostanza dettero 66,6 cc. di azoto a 9° e 757 mm.

Gr. 0,1077 di sostanza col metodo di Volhard consumarono 5,8 cc. di sol. normale decima di nitrato d'argento.

Calcolato: N = 45,45 ; Br = 43,24.

Trovato %: N = 45,92 ; Br = 43,01.

Bromidrato di tribenzilidentriamidoguanidina

$CN_6H_2(C_7H_6)_3$, HBr , $3H_2O$

Gr. 2 di bromidrato di triamidoguanidina sciolto in 100 cc. di acqua per aggiunta di gr 3 di aldeide benzoica e una goccia di acido bromidrico dettero per agitazione un prodotto biancastro prima pastoso che poi diventa cristallino. Raccolto e lavato prima coll'acqua eppoi coll'etere è già puro. Si scioglie molto nell'alcool da cui si ottiene in piccoli cristalli lucenti giallicci.

Gr. 0,2222 di sostanza precipitata dall'acqua e seccata all'aria persero a 100° gr. 0,0222 di acqua.

Gr. 0,336 di sostanza ottenuta come sopra persero a 100° gr. 0,040 di acqua.

Gr. 0,862 di sostanza cristallizzata dall'alcool persero a 100° gr. 0,095 di acqua.

Gr. 0,6513 di sostanza come sopra persero a 100° gr. 0,070 di acqua.

	Trovato %	Calcolato
H_2O =	10,00 ; 11,90 ; 11,09 ; 10,74	10,13

Gr. 0,1233 di sostanza seccata a 100° dettero 19,4 cc. d'azoto a 10° e 750 mm.

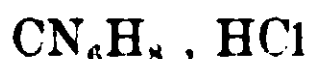
Gr. 0,2027 di sostanza consumarono 4,5 cc. di sol. normale decima di nitrato d'argento.

Calc. per $CN_6H_2(C_7H_6)_3$, HBr : N = 18,70 ; Br = 17,79.

Trovato °/₀ : N = 18,77 ; Br = 17,76.

Il bromidrato di tribenzilidentriamidoguanidina anche secco non ha un punto di fusione netto: si decompone verso 145°-150°.

Cloridrato di triamidoguanidina

CN_6H_8, HCl

I. Gr. 10 di cloridrato di guanidina e gr. 15 di idrato di idrazina con 60 cc. di alcool si fecero bollire per 3 ore a ricadere a b. m., benchè già dopo mezz'ora si fosse formato una certa quantità di prodotto in bei aghi bianchi lucenti : a freddo il liquido si fa rossastro, ma il prodotto separato rimane bianco. Il rendimento totale, compreso cioè il prodotto ricavato dalle acque madri, fu di gr. 13 in luogo di 14,6 calcolato.

II. Gr. 10 di bicarbonato di amidoguanidina, sospesi in 20 cc. di acqua, furono neutralizzati con acido cloridrico diluito, quindi si aggiunse gr. 7,35 di idrato di idrazina in bevuta aperta, si scaldò a b. m. bollente per 4-5 ore. Rimane un prodotto bianco con poco liquido rossastro che fu raccolto alla pompa, lavato con alcool e cristallizzato dall'acqua. Il rendimento fu di gr. 8 compreso quello ricavato per concentrazione delle acque madri.

Il cloridrato di triamidoguanidina ottenuto dall'acqua è ordinariamente in prismi lunghi, bianchi opachi, se invece si cristallizza dall'alcool, in cui è pochissimo solubile, si ottiene in aghetti sottili trasparenti.

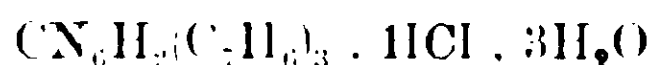
Fonde decomponendosi a 231°; però scaldato lentamente si decompone a temperatura di qualche grado più basso. Stollè trovò 229°.

Anche questo sale, come il bromidrato, se è in polvero grossetta, verso 195-200° si vede muoversi e schizzare dentro il tubetto.

Gr. 0,092 di sostanza consumarono 6,5 cc. di soluzione decimonomale di nitrato d'argento.

Calcolato : Cl = 25,26 ; trovato °/₀ : Cl = 25,32.

Cloridrato di tribenzildentriamidoguanidina

$CN_6H_2(C_7H_6)_3$. HCl . $3H_2O$

Si ottiene per aggiunta di aldeide benzoica alla soluzione acquosa del cloridrato della base, e si cristallizza dall'alcool in cui è

assai solubile. L'ottenne anche Stollé (l. c.), ma gli sfuggì l'acqua di cristallizzazione; però si accorse che i cristalli sfioriscono all'aria e credè che perdessero acido cloridrico, perchè trovò 7,54 % di cloro invece di 8,77. L'analisi torna invece bene colle tre molecole di acqua.

Gr. 0,470 di sostanza cristallizzata dall'alcool e seccata all'aria persero a 100° gr. 0,0585 d'acqua.

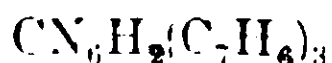
Gr. 0,2825 di sostanza persero a 100° gr. 0,035 di acqua e consumarono 6,25 cc. di sol. normale decima di nitrato d'argento.

	Trovato %	Calc. per $C_{22}H_{20}N_6,HCl,3H_2O$
H_2O =	12,36-12,38	11,77
Cl =	7,85	7,74

Gr. 0,1242 di sostanza seccata a 100° consumarono 3,13 cc. di sol. normale decima di nitrato d'argento.

Calcolato per $C_{22}H_{20}N_6$, HCl : Cl = 8,77 : trovato % : Cl = 8,75.

Tribenzilidentriamidoguanidina

$CN_6H_2(C_7H_6)_3$

Si ottiene dal cloridrato come da un altro sale trattato a leggero calore con carbonato sodico in sospensione nell'acqua e quindi si cristallizza dall'alcool, in cui è poco solubile.

Si ebbe in aghi piccolissimi gialli che fondono a 198°. Stollé trovò 196°.

Gr. 0.125 di sostanza seccata a 100° dettero 23,6 cc. di azoto a 11° e 750 mm.

Calcolato : N = 22,82 ; trovato % : N = 22,34.

Solfocianato di triamidoguanidina

CN_6H_8 , CNSH

Gr. 10 di solfocianato di guanidina con gr. 10.4 d'idrato d'idrazina e 40 cc. di alcool furon fatti bollire a ricadere per 3 ore, quindi a b. m. si tirò a secco, e il prodotto si cristallizzò da poco alcool.

Si ottiene così in aghi lunghi sottili splendenti che fondono a 136° senza decomporsi. E' molto solubile nell'acqua e nell'alcool.

Gr. 0,0781 di sostanza dettero 40,5 cc. d'azoto a 12° e 742 mm.

Gr. 0.0926 di sostanza consumarono 5,62 cc. di sol. normale decima di nitrato d'argento.

Calc.: N=60,12; CNSH=36.19. trovato %: N=60,39; CNSH=35,82.

Sarà interessante vedere se coi riscaldamento si può trasformare questo sale in un derivato della solfurea.

Picrato di triamidoguanidina

$CN_6H_8 . C_6H_2(NO_2)_3OH$

Si ottiene da un sale qualunque della triamidoguanidina trattato in soluzione acquosa concentrata con acido picrico, e siccome è alquanto solubile si depone lentamente. Cristallizzato dall'acqua si ottiene in lunghi aghi gialli che fondono a 171° e soltanto a temperatura più alta si decompongono. Dall'alcool si depone in cristalli lamellari lucenti.

Gr. 0,1308 di sostanza dettero 10,8 cc. d'azoto a 9°,4 e 766 mm.

Calcolato : N = 37,83 : trovato $^0/_0$: N = 37,99.

Le preparazioni del solfato e dell'ossalato di triamidoguanidina danno dei prodotti che difficilmente si purificano perchè questi sali sono straordinariamente solubili in acqua.

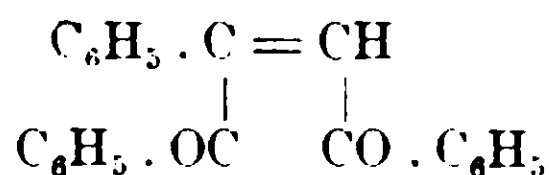
Abbiamo già cominciato a studiare l'azione dell'idrato d'idrazina sui sali di guanazolo e su quelli dell'amidoguanazolo ed estenderemo le ricerche ad altri composti amidati.

Genova — Istituto di chimica generale della R. Università.

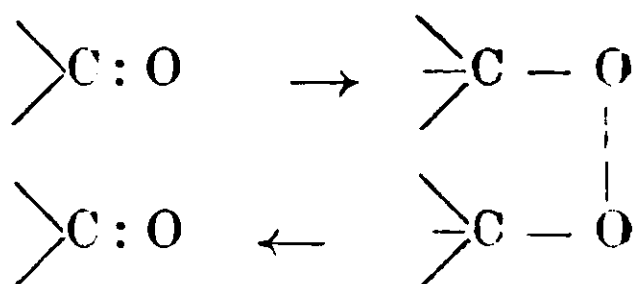
Sul dibenzoilstirolo.

Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ ed E. CALDERARO.

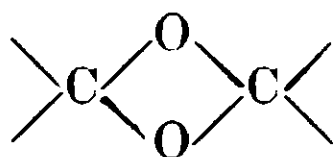
Per condensazione del benzile con l'acetofenone Japp e Klingemann [1] ottennero un composto cui diedero la formula di un chetone non saturo ed il nome di dibenzoilstirolo :

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . C & = & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 . OC & & CO . C_6H_5 \end{array}$$

Ida Smedey [2] in una Nota sui rapporti fra la costituzione chimica e le proprietà ottiche degli α e γ di chetoni aromatici, in base ai risultati ottenuti dalla rifrazione molecolare, ammette nel dibenzoilstirolo un equilibrio fra le due fasi :

[1] Berichte, 21, 2936.
[2] Journ. Chem. Soc., 95, 218.

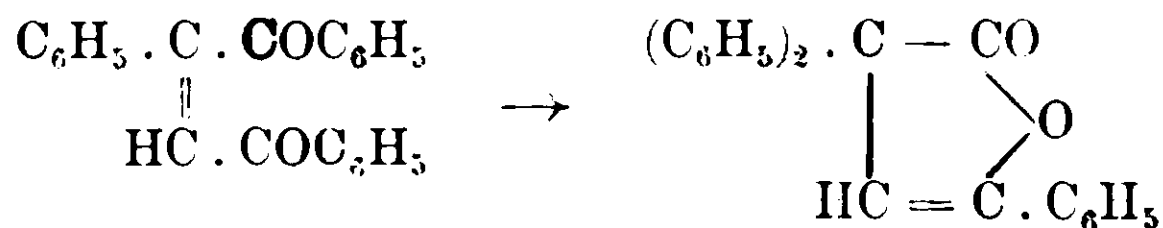
$$\begin{array}{ccc} \rangle C:O & \rightarrow & \rangle C-O \\ & & \quad | \\ \rangle C:O & \leftarrow & \rangle C-O \end{array}$$

e preferisce la formula di perossido per spiegare la trasformazione di questa sostanza nel lattone dell'acido trifenilcrotonico per riscaldamento a 300°.

In seguito Japp e Tingle [1] modificarono la formula chetonica dapprima data al dibenzoilstirolo ed ammisero per gli atomi di ossigeno il seguente aggruppamento:

$$>C\langle {}^{O}_{O} \rangle C<$$

In questa Nota abbiamo voluto esaminare il comportamento del dibenzoilstirolo rispetto all'idrossilammina, la fenilidrazina e la semicarbazide come reattivi specifici dei gruppi carbonilici, reazioni che si rendevano tanto più interessanti per la sostanza in esame in quanto Japp e Klingemann non avevano ottenuto per azione dell'idrossilammina le ossime corrispondenti, ma una sostanza della formula $C_{15}H_{11}NO$, la quale s'era formata secondo l'eguaglianza:

$$C_{22}H_{16}O_2 + NH_3O = C_{15}H_{11}NO + C_6H_5 . COH + H_2O .$$

Nell'intento poi di trasformare la formula cis nella formula trans, abbiamo esposto alla luce una soluzione benzolica di dibenzoilstirolo; però, contro ogni aspettativa, si è ottenuto un altro isomero, il lattone dell'acido trifenilcrotonico, preparato da Japp per riscaldamento a 300° del dibenzoilstirolo:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . C . COC_6H_5 \\ \| \\ HC . COC_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} (C_6H_5)_2 . C - CO \\ \quad\;\; | \qquad\; \rangle O \\ \quad HC = C . C_6H_5 \end{array}$$

Questo risultato è degno di nota perchè nelle stesse condizioni di esperienza, il dibenzoiletilene [2] che ha lo stesso aggruppamento del dibenzoilstirolo, si trasforma nella forma stereoisomera.

Un altro risultato del tutto imprevisto si è avuto dall'azione del bromo alla luce. Noi cercavamo di ottenere un dibromoderivato, laddove si è formato lo stesso tribromotrifenilfurfurano, da Japp e Klin-

(1) Journ. Chem. Soc., 71, 1138.
(2) Paal e Schultze, Berichte, 35, 168.

gemann ottenuto in piccole quantità facendo reagire in tubo chiuso il bromo col dibenzoilstirolo. Queste facili trasformazioni per azione della luce comproverebbero la grande mobilità dell'aggruppamento in questa sostanza.

Azione della luce sul dibenzoilstirolo.

Si espose alla luce solare per la durata di quattro giorni una soluzione satura di dibenzoilstirolo in benzolo. Il liquido che dapprima è colorato in giallo si colora gradatamente in rosso fino ad assumere la bella tinta del bicromato potassico dopo quattro giorni d'insolazione.

Per evaporazione del benzolo in corrente d'aria rimane un residuo giallino di consistenza sciropposa. Trattato con etere, questo asporta piccole quantità di un olio che non accenna a solidificare e dal quale non abbiamo potuto ottenere alcuna sostanza cristallizzata. Il residuo dell'estrazione con etere, cristallizzato parecchie volte dall'alcool, forma lunghi aghi gialli prismatici aggruppati, che fondono a 117°-118°. La sostanza, che è il lattone dell'acido trifenilcrotonico, si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione rosso-ciliegia.

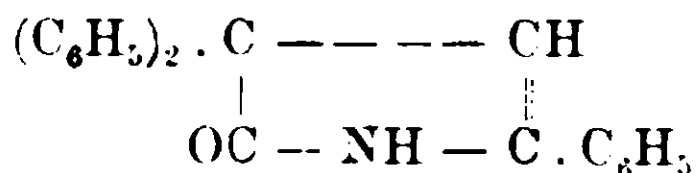
Aziono del bromo.

Quantità equimolecolari di dibenzoilstirolo e bromo sciolti in cloroformio furono esposte alla luce del sole per sei giorni. Dopo il primo giorno d'insolazione dal liquido cominciarono a separarsi dei cristallini che aumentarono gradatamente fino a coprire il liquido.

I cristalli vengono lavati dappr.ma con cloroformio, poi con alcool a caldo ed infine si cristallizzano dall'acido acetico. Col riposo si separa il tribromotrifenilfurfurano in minuti cristalli che fondono a 197°-198° (1).

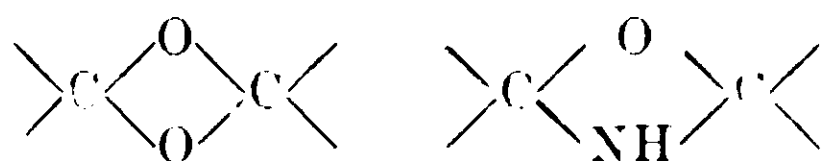
Azione dell'ammoniaca.

Dall'azione dell'ammoniaca alcoolica sul dibenzoilstirolo Iapp e Tingle (2) ottennero una sostanza azotata che fonde a 180° trasformandosi in un isomero dal punto di fusione 221°, il trifenilpirrolone:

$$\begin{array}{lcl} (C_6H_5)_2 . C & ——— & CH \\ \quad\quad | & & \| \\ \quad\quad OC - NH & — & C . C_6H_5 \end{array}$$

Noi abbiamo ottenuto lo stesso corpo esponendo alla luce per la durata di quindici giorni una soluzione alcoolica satura di ammo-

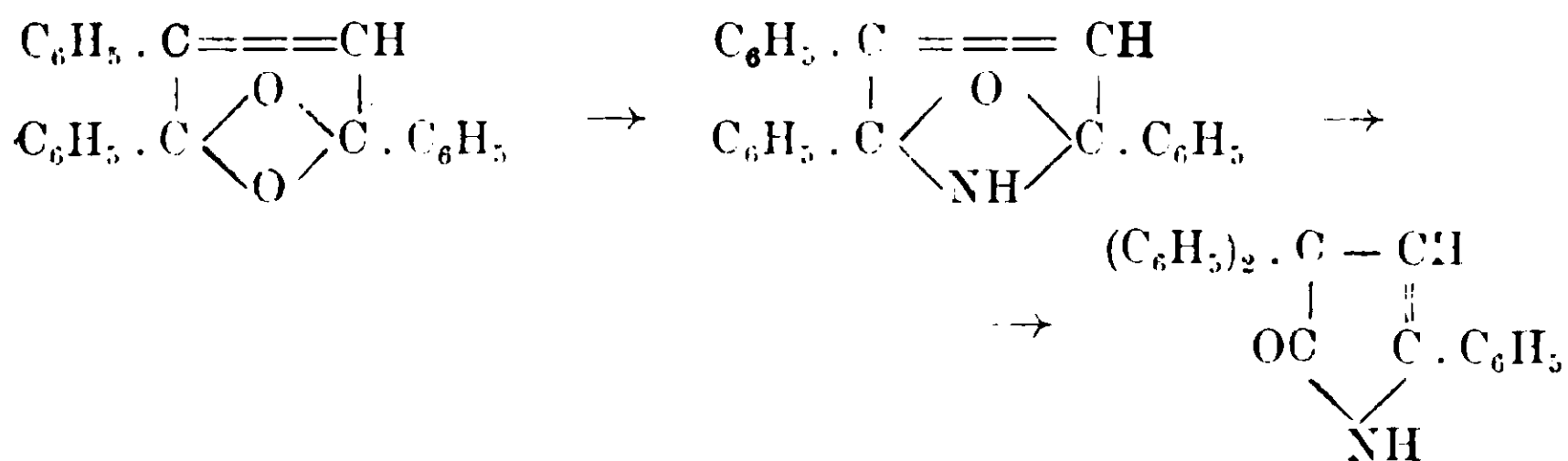
(1) Intorno al meccanismo dalla reazione cfr. Iapp, l. c.
(2) Am. Chem. Journ., 71. 1178.

niaca contenente disciolto il dibenzoilstirolo. In questa sostanza e nel corpo azotato che fonde a 180° Iapp e Tingle ammettono il seguente aggruppamento:

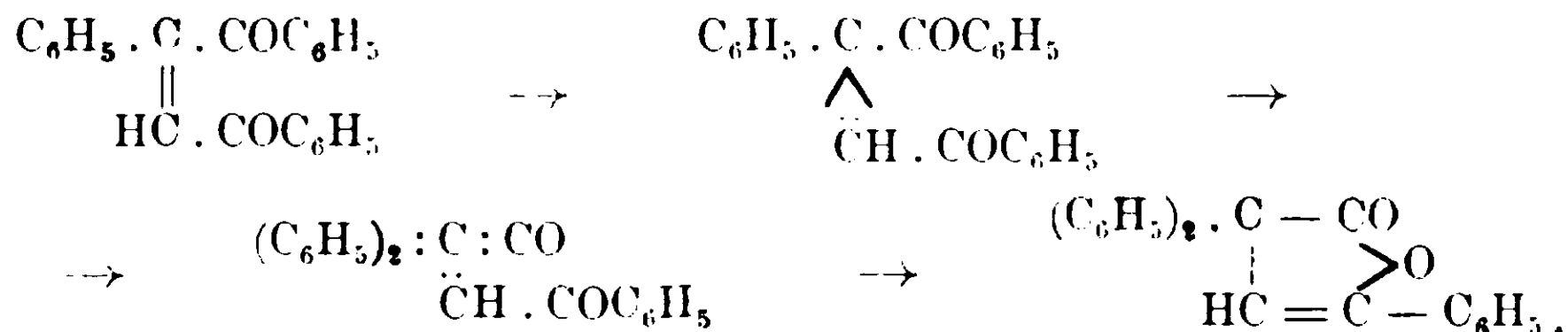
$$>C\langle{}^{O}_{O}\rangle C< \qquad >C\langle{}^{O}_{NH}\rangle C<$$

per considerazioni che sarebbe lungo qui esporre e per cui rimandiamo alla memoria originale.

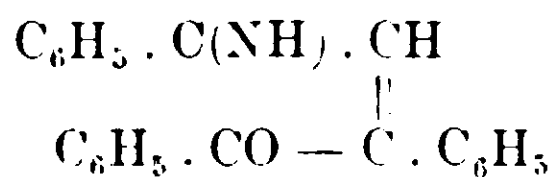
In base a queste formule strutturali la transposizione benzilica è da esprimersi secondo gli schemi:

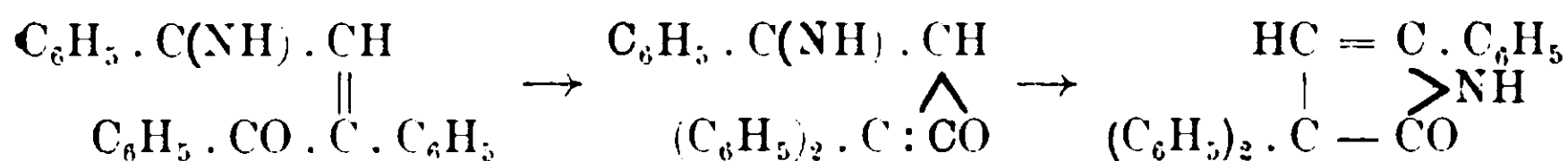
$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C \!=\!=\!=\! CH \\ C_6H_5 . C\langle{}^{O}_{O}\rangle C . C_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 . C \!=\!=\!=\! CH \\ C_6H_5 . C\langle{}^{O}_{NH}\rangle C . C_6H_5 \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} (C_6H_5)_2 . C - CH \\ \quad OC \quad\; C . C_6H_5 \\ \qquad \diagdown NH \diagup \end{array}$$

Schroeter [1], in una Nota sulla transposizione benzilica, per spiegare la trasformazione del dibenzoilstirolo nel lattone dell'acido trifenilcrotonico ammette che questa si compie secondo il seguente meccanismo:

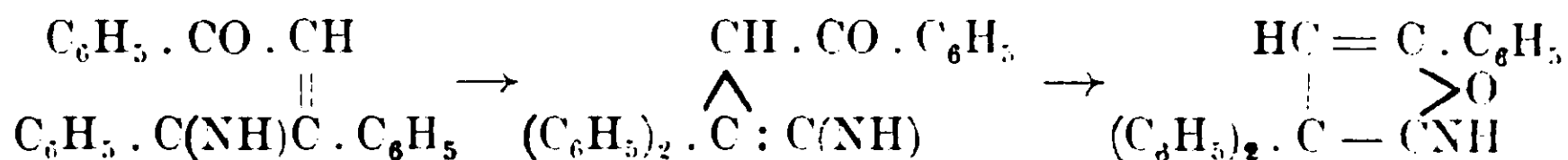
$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C . COC_6H_5 \\ \quad\; \| \\ \quad HC . COC_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 . C . COC_6H_5 \\ \qquad \wedge \\ \quad \dot{C}H . COC_6H_5 \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} (C_6H_5)_2 : C : CO \\ \qquad\quad \ddot{C}H . COC_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} (C_6H_5)_2 . C - CO \\ \qquad\qquad | \quad\; >O \\ \qquad HC = C - C_6H_5 . \end{array}$$

Noi riteniamo che un uguale interpretazione debba darsi al meccanismo col quale prende origine il trifenilpirrolone dalla sostanza fondente a 180°: e pertanto a quest'ultimo corpo dovrebbe assegnarsi la formula seguente:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C(NH) . CH \\ \qquad\qquad\qquad \| \\ C_6H_5 . CO - C . C_6H_5 \end{array}$$

con la quale è facile spiegare, secondo le vedute di Schroeter, la transposizione benzilica:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C(NH) . CH \\ \qquad\qquad\qquad \| \\ C_6H_5 . CO . C . C_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 . C(NH) . CH \\ \qquad\qquad\quad \wedge \\ (C_6H_5)_2 . C : CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} HC = C . C_6H_5 \\ \quad | \qquad >NH \\ (C_6H_5)_2 . C - CO \end{array}$$

[1] Berichte. 42, 2356.

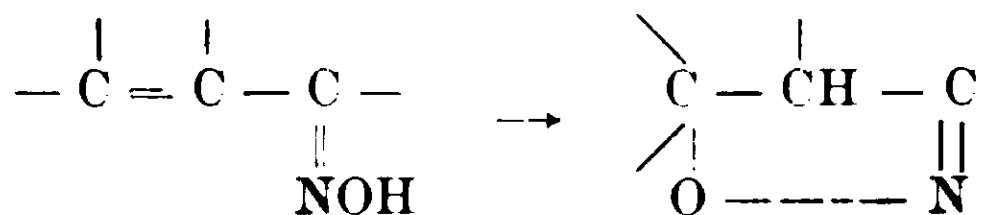
L'altra formula isomera, teoreticamente possibile è da escludersi, perchè condurrebbe ad un corpo diverso:

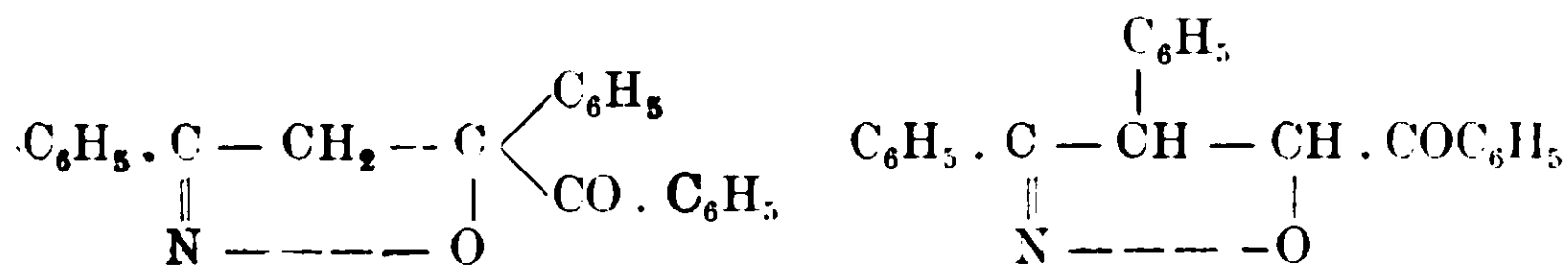
$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad \| \\ C_6H_5 . C(NH)C . C_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH . CO . C_6H_5 \\ \quad\quad \wedge \\ (C_6H_5)_2 . C : C(NH) \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} HC = C . C_6H_5 \\ \quad\quad | \quad > O \\ (C_6H_5)_2 . C - CNH \end{array}$$

ove sempre si ammetta l'ipotesi di Schroeter.

Azione dell'idrossilammina.

Con l'idrossilammina reagisce il dibenzoilstirolo formando due sostanze isomere della composizione $C_{22}H_{17}O_2N$, che risultano dall'azione di una molecola di dibenzoilstirolo con una d'idrossilammina per eliminazione di una mol. di acqua. In soluzione neutra od alcalina si ottiene una delle due sostanze isomere che cristallizza in foglioline bianche o in duri aghi fondenti a 140°-141°; in soluzione acida, con l'impiego cioè del cloridrato, si ottiene l'altro isomero in aghi gialli che fondono a 167°-168°. Il comportamento chimico dei due nuovi corpi è identico. Non riducono il liquido di Fehling, non eliminano idrossilammina per riscaldamento con gli acidi, e non si sciolgono negli alcali.

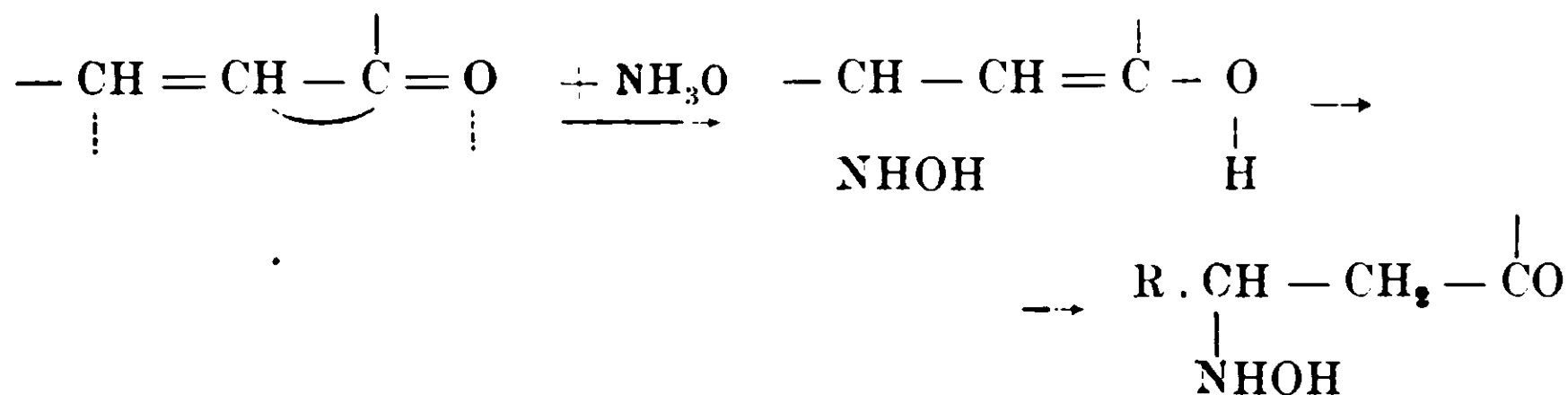
Nè con l'anidride acetica, nè con il cloruro d'acetile e di benzoile siamo riusciti ad ottenere dei derivati. È da escludersi quindi in queste reazioni la formazione di ossime. Non resta che ammettere che l'azoto faccia parte di un nucleo chiuso « l'isoxazolina » e che l'idrossilammina abbia reagito come sugli α-β chetoni non saturi, formando dapprima l'ossima la quale in seguito s'isomerizza in derivati dell'isoxazolina:

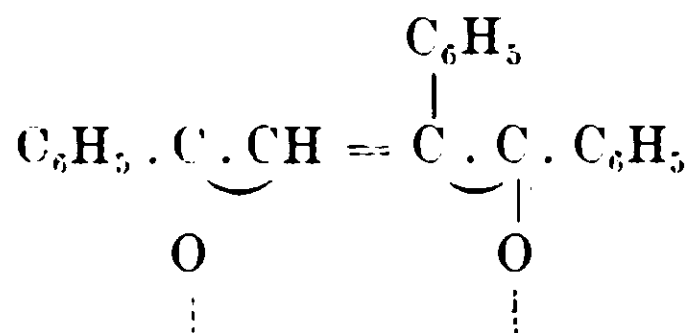
$$\begin{array}{c} | \quad\; | \\ -C = C - C - \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\quad NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \backslash \quad\;\; | \\ C - CH - C \\ / | \quad\quad\quad \| \\ O \text{———} N \end{array}$$

Data l'assimetria della molecola del dibenzoilstirolo, alle due isoxazoline isomere corrisponderebbero le due formole di struttura seguenti:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C - CH_2 - C \begin{cases} C_6H_5 \\ CO . C_6H_5 \end{cases} \\ \quad\quad\;\; \| \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\;\; N \text{————} O \end{array} \qquad \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . C - CH - CH . COC_6H_5 \\ \quad\quad\;\; \| \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\;\; N \text{————} O \end{array}$$

Degno di nota il fatto che il dibenzoilstirolo non ha formato con l'idrossilammina nessun prodotto di addizione quantunque contenga

l'aggruppamento degli α-β chetoni non saturi i quali forniscono con detta base idrossilaminossima o idrossilaminochetone:

$$-CH=CH-\overset{|}{C}=O \quad + NH_3O \longrightarrow -CH-CH=\overset{|}{C}-O \longrightarrow$$
$$\quad\quad NHOH \quad\quad H$$

$$\longrightarrow R.\underset{NHOH}{CH}-CH_2-\overset{|}{C}O$$

Probabilmente questo risultato è da ascriversi all'aggruppamento del dibenzoilstirolo, il quale contiene le due affinità residuali agli atomi di ossigeno estremi:

$$C_6H_5.\underset{O}{C}.CH=\overset{C_6H_5}{C}.\underset{O}{C}.C_6H_5$$

Due molecole di cloridrato d'idrossilammina vengono sciolte in poca acqua ed il liquido si rende lievemente alcalino con idrato sodico. Questa soluzione si aggiunge ad una soluzione alcoolica calda di dibenzoilstirolo (1 mol.) ed il tutto si riscalda per qualche ora a b. m. alla temperatura di 50°-60°.

Col riposo assieme al cloruro sodico si separa il prodotto della reazione. Dopo lavaggio con acqua si cristallizza dall'alcool. Fonde a 140°-141° decomponendosi. Si scioglie in acido solforico con colorazione rossa.

Grammi 0,2536 di sostanza diedero grammi 0,1297 di H_2O e grammi 0,748 di CO_2.

Grammi 0,444 svilupparono cc. 17,7 di N a 15° e 748 mm.

Calcolato per $C_{22}H_{17}O_2N$: C 80,73 ; H 5,19 ; N 4,28.

Trovato : C 80,45 ; H 5,68 ; N 4,55.

La sostanza fornisce per distillazione benzonitrile. Essa viene riscaldata dapprima in bagno ad olio in un palloncino a distillazione frazionata e poi con cautela a fiamma libera. Distilla in questo modo il benzonitrile.

L'altro isomero viene ottenuto riscaldando a b. m. 1 molecola di dibenzoilstirolo e due molecole di cloridrato d'idrossilammina sciolti in alcool. Si sospende il riscaldamento quando dal liquido cominciano

a separarsi dei cristalli, il che avviene impiegando una soluzione satura, dopo circa un'ora.

Se il riscaldamento viene prolungato i cristalli separatisi passano di nuovo in soluzione e per evaporazione dell'alcool o per aggiunta di acqua al liquido alcoolico si ottiene un olio denso che non si riesce a cristallizzare. I cristalli ottenuti vengono lavati dapprima con alcool e poi con acqua ed indi ricristallizzati dall'alcool caldo. La sostanza si presenta o in aghi gialli o in croste cristalline. Fonde a 175° con decomposizione. Si scioglie in acido solforico con colorazione gialla. Per distillazione fornisce benzonitrile.

Gr. 0,1274 fornirono gr. 0,3760 di CO_2 e gr. 0,0622 di H_2O.

Gr. 0,6956 svilupparono cc. 27 di N a 18° e 759 mm.

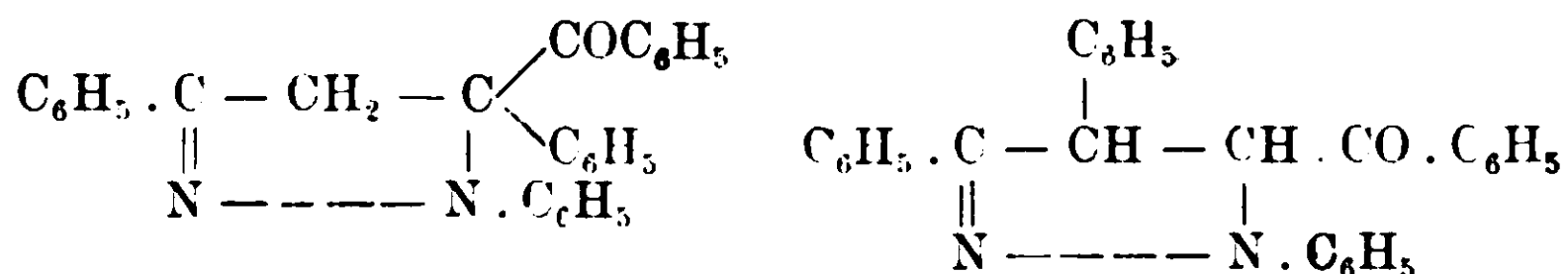
Calcolato per $C_{28}H_{17}O_2N$ %: C 80,73; H 5,19; N 4,28.

Trovato: C 80.49; H 5,41; N 4,51.

Azione della fenilidrazina.

Iapp e Klingemann dall'azione della fenilidrazina sul dibenzoilstirolo per riscaldamento in soluz. alcool. a 100° ottennero, oltre ad un composto della formula $C_{21}H_{16}N_2$, un monoidrazone $C_{22}H_{16}O(N_2H \cdot C_6H_5)$ che fonde a 173°-174°. La stessa sostanza è stata da noi preparata riscaldando per due ore a b. m. una soluzione acetica di due molecole di fenilidrazina ed una molecola di dibenzoilstirolo. Poichè essa è molto stabile all'azione degli acidi e non elimina fenilidrazina è piuttosto da considerarsi come un derivato della pirazolina, a cui spetterà una delle due formule di struttura:

```
                         /COC6H5
C6H5 . C — CH2 — C<
       ||              |   \C6H5
       N —————— N . C6H5

                        C6H5
                         |
C6H5 . C — CH — CH . CO . C6H5
       ||              |
       N —————— N . C6H5
```

Azione della semicarbazide.

Con la semicarbazide, a differenza della idrossilammina e della fenilidrazina, reagiscono tutte e due i carbonili del dibenzoilstirolo. Ad una molecola di sostanza sciolta a caldo in alcool si aggiunge una soluzione acquosa concentrata di due molecole di cloridrato di semicarbazide e due molecole di acetato sodico. Indi si riscalda per qualche ora all'ebollizione ed al liquido ancora caldo si aggiunge dell'acqua fino ad intorbidamento.

La sostanza che si separa viene lavata con acqua, poi con alcool ed in fine con benzolo il quale asporta tracce di sostanza gialla che l'inquina. Cristallizzata dall'alcool forma una polvere cristallina che fonde con decomposizione a 211°-212°. È insolubile nell'etere.

Gr. 0,3006 svilupparono cc. 51 di N a 19° e 767 mm.

Calcolato per $C_{21}H_{22}O_2N_6$ %: N 19,71. Trovato: 19,76.

Palermo — Istituto di chimica generale della R. Università.

Periderivati della naftalina
Nota VI di G. ERRERA e G. AJON.

La facilità colla quale il perinattindantrione ed il diossicheto-perinaftindene subiscono in presenza delle basi processi di ossidazione e di riduzione [1], ci indussero a sperimentare la azione del carbonato sodico sull'alcoolato del trichetone.

Grammi 30 dell'alcoolato vennero disciolti a caldo in 150 cmc. d'alcool, e addizionati subito di 40 cmc. di soluzione acquosa binormale di carbonato sodico. Tutto si rapprese immediatamente in una massa cristallina azzurra, che si fece passare in soluzione aggiungendo 200 cmc. d'acqua e riscaldando a bagno maria sino all'ebollizione. Dal liquido divenuto violaceo si incominciarono a separare degli aghetti gialli, che, dopo qualche ora di riposo a temperatura ordinaria, vennero spremuti alla pompa e lavati a lungo con acqua contenente un po' di carbonato sodico, fino a che il liquido non filtrasse più colorato in viola; vennero poi ricristallizzati dalla benzina.

I. Da gr. 0,2462 di sostanza si ebbero gr. 0.0727 d'acqua e grammi 0,7116 di anidride carbonica.

II. Da gr. 0.2478 di sostanza si ebbero gr. 0,0761 d'acqua e gr. 0,7199 di anidride carbonica.

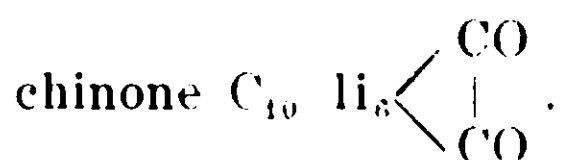
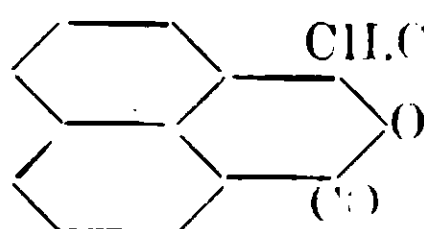
E in cento parti:

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{12}H_6O_2$
C	78.83	79.23	79.12
H	3,28	3.41	3.30
O	17.89	17.36	17.58

(1) G. Errera. Gazzetta chimica italiana XLIII. I, 583 (1913).

L'analisi, il punto di fusione 258°, e tutte le altre proprietà non lasciano alcun dubbio sulla identità della sostanza coll'acenaftenchinone $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ CO\end{array}\right.$.

Etere naftalidecarbonico.

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CH.COOC_2H_5\\ \rangle O\\ CO\end{array}\right.$$

Le acque madri in seno alle quali s'era separato l'acenaftenchinone, unite ai liquidi di lavatura, e che raggiungevano ormai il volume di circa un litro lasciarono lentamente depositare una nuova sostanza cristallina polverulenta, di aspetto molto dissimile da quello della precedente, che fu raccolta dopo circa 24 ore e ricristallizzata dalla benzina di petrolio (p. e. 90°-100°).

L'analisi diede i numeri richiesti dall'etere etilico dell'acido naftalidecarbonico.

Da gr. 0,2184 di sostanza si ebbero gr. 0,0948 d'acqua e gr. 0,5625 di anidride carbonica.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_{12}O_4$: C 70.31; H 4,69; O 25.

Trovato: C 70.24; H 4.82: O 24.94.

L'etere naftalidecarbonico cristallizza in aghetti incolori o in cristallini prismatici duri appena colorati in giallo bruno che fondono a 108°-109°, sono facilmente solubili nell'alcool e nel benzolo, molto meno nella benzina di petrolio.

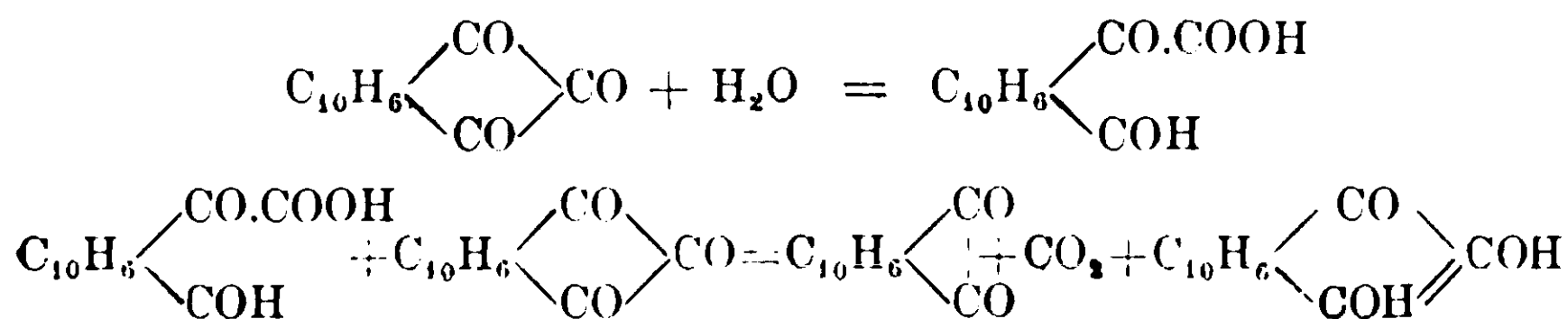
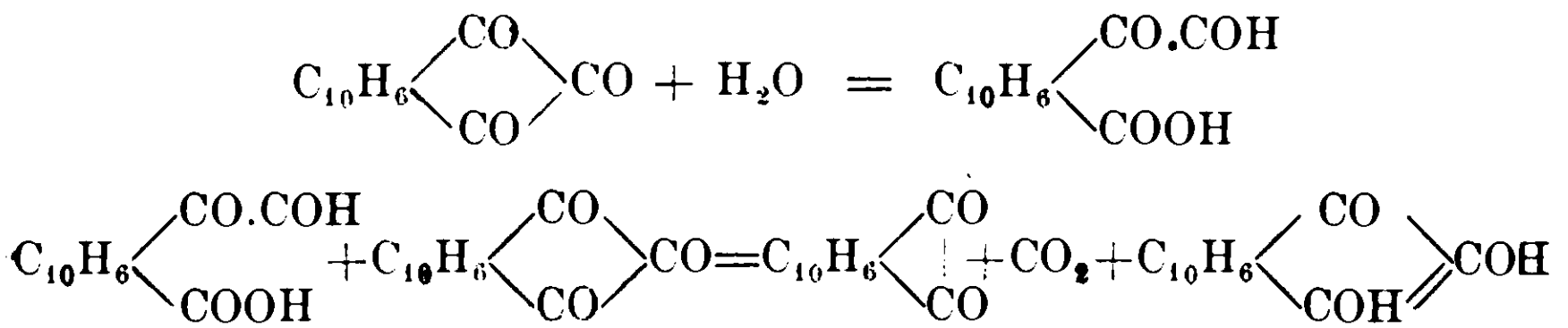
La formazione dell'acenaftenchinone a partire dal perinaftindantrione, o dal suo alcoolato, consiste in un processo di ossidazione, e nelle condizioni della esperienza l'agente ossidante non può essere che una seconda molecola del trichetone, la quale si riduce a diossichetoperinaftindene; quindi il colore violetto che assume il liquido e che è caratteristico dei sali del derivato biossidrilico (loc. cit). La reazione avviene secondo l'uno o l'altro degli schemi seguenti:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right\rangle CO + H_2O = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CO.COOH\\ COH\end{array}\right.$$

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CO.COOH\\ COH\end{array}\right. + C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right\rangle CO = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ CO\end{array}\right. + CO_2 + C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CO\\ COH\end{array}\right\rangle COH$$

ovvero:

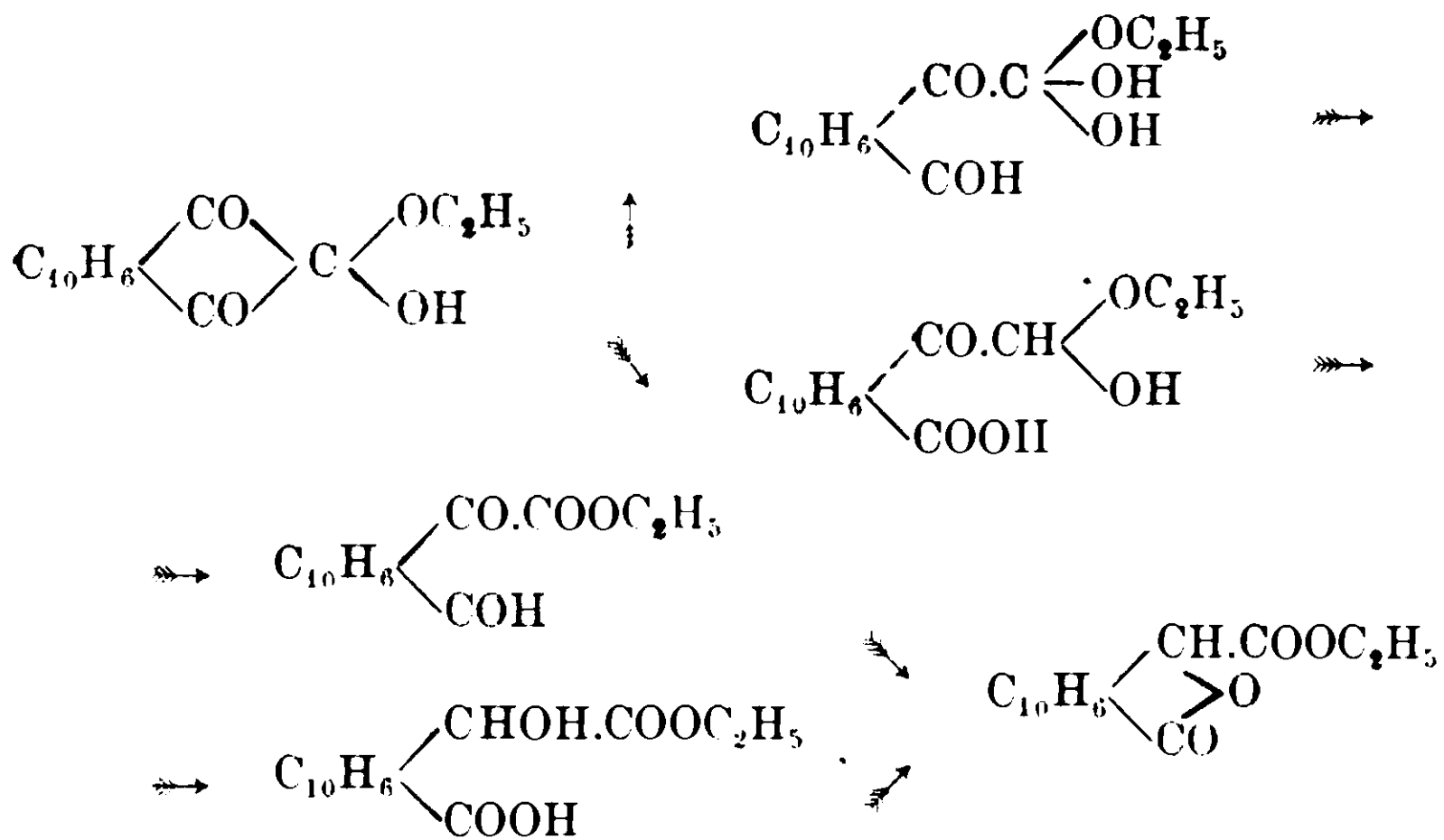
$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle CO + H_2O = C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CO.COH\\COOH\end{matrix}$$

$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CO.COH\\COOH\end{matrix} + C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle CO = C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} + CO_2 + C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CO\\COH\end{matrix}\rangle COH$$

La formazione invece dell'etere naftalidecarbonico (isomero coll'alcoolato del perinaftindantrione) consiste in una semplice idratazione con susseguente disidratazione e trasposizione atomica

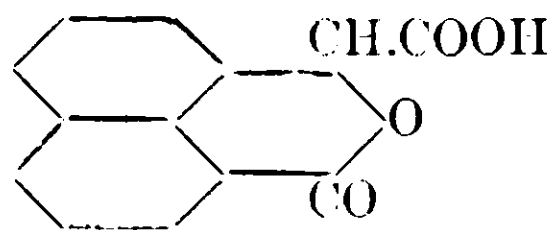
$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix} \rightleftarrows C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CO.C\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\\OH\end{matrix}\\COH\end{matrix} \rightarrow$$

$$\searrow C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CO.CH\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\\COOH\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CO.COOC_2H_5\\COH\end{matrix} \searrow C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CH.COOC_2H_5\\CO\end{matrix}\rangle O$$

$$\rightarrow C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CHOH.COOC_2H_5\\COOH\end{matrix} \nearrow$$

L'ultimo passaggio corrisponde perfettamente alla trasformazione, per opera degli alcali, dell'aldeide ftalica in ftalide, del fenigliossale in acido mandelico, dell'acido fenilgliossalortocarbonico in acido ftalidecarbonico [1].

Acido naftalidecarbonico.

$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CH.COOH\\CO\end{matrix}\rangle O$$

L'etere precedentemente descritto si discioglie facilmente, saponificandosi, in una soluzione acquosa concentrata e bollente di carbonato sodico; l'acido si precipita con acido cloridrico.

Lo stesso composto si può pure preparare per riduzione dell'acido naftalonico [2]. Se si fanno bollire a ricadere con 20 gr. di acido

[1] Ruhemann, Journ. of the chem. Soc., XCVII, 2026 (1910).
[2] Errera e Cuffaro, Gazz. chim. ital. XLI, II. 809 (1911).

iodidrico (densità 1.5) e 1 gr. di fosforo rosso, 3 gr. di acido naftalonico, questo si va poco a poco disciogliendo mentre si separa una nuova sostanza cristallina; dopo due ore si filtra, e il precipitato si cristallizza dall'acqua, o dall'acqua alcoolica.

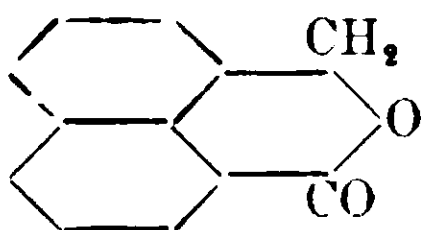
I. Da gr. 0.2184 di sostanza si ebbero gr. 0,0691 d'acqua e gr. 0.5495 di anidride carbonica.

II. Da gr. 0.2100 di sostanza si ebbero gr. 0,0710 d'acqua e gr. 0.5269 di anidride carbonica.

E in cento parti :

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_8O_4$
	I	II	
C	68.62	68.43	68,42
H	3,61	3,66	3,51
O	27,77	27,91	28,07

L'acido naftalidecarbonico cristallizza in minutissimi aghetti incolori che fondono a 210°-212° (temperatura corretta), è molto solubile nell'alcool e nell'acido acetico, abbastanza nell'acqua bollente, pochissimo nella fredda e nella benzina di petrolio, si scioglie un po' meglio nel benzolo e nello xilene.

Naftalide

L'acido naftalidecarbonico riscaldato al disopra del punto di fusione si incomincia a decomporre con sviluppo di bollicine gassose, sviluppo che si fa molto rapido intorno ai 270°, per cessare poi quasi completamente. La massa solida bruna che rimane dopo raffreddamento si fa bollire con soluzione diluita di idrato potassico, si filtra per allontanare una sostanza nera insolubile, si acidifica, e il precipitato si cristallizza dall'etere di petrolio. Si ottengono così degli aghetti gialli che si possono decolorare ricristallizzandoli dall'acqua bollente con aggiunta di carbone animale.

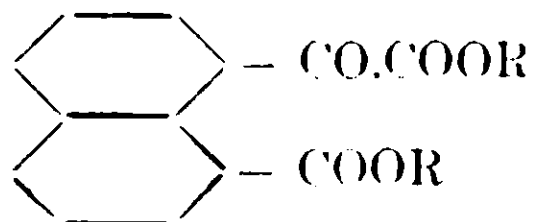
Da gr. 0,1892 di sostanza si ebbero gr. 0.0759 d'acqua e grammi 0 5432 di anidride carbonica.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_8O_2$: C 78,26; H 4,35; O 17.39.

Trovato : C 78,30: H 4.46: O 17.24

La naftalide fonde a 159°-160° (temperatura corretta), è molto solubile nell'alcool, nell'acido acetico, nel benzolo, poco nell'etere di petrolio e nell'acqua bollente. Il suo anello ossigenato è anche più stabile di quello della ftalide poichè, precipitata mediante un acido dalla soluzione potassica, cristallizzata dall'acqua, e lasciata disseccare all'aria a temperatura ordinaria, si dimostrò alla analisi inalterata.

Eteri dell'acido naftalonico.

Le acque madri violette dalle quali s'erano separati l'acenaftenchinone e l'etere naftalidecarbonico, e contenenti probabilmente il sale sodico del diossichetoperinaftindene, vennero lasciate esposte all'aria per parecchi giorni in ampie capsule. Il colore violetto andò poco a poco sbiadendo per dar luogo ad una tinta rossastra chiara; si acidificò, ed il precipitato, per cristallizzazione dall'acqua bollente con aggiunta di carbone animale, venne facilmente separato in due porzioni, l'una quasi insolubile costituita da acido naftalmico, l'altra discretamente solubile costituita da acido naftalonico, che si ricristallizzò dall'acido acetico. Si ottennero così in totale da gr. 60 di alcoolato del trichetone, gr. 14 di acenaftenchinone. gr. 7 di etere naftalidecarbonico. altrettanto acido naftalico e gr. 20 di acido naftalonico corrispondenti ad un rendimento complessivo del 93 °/₀ circa.

Dell'acido naftalonico, già descritto in una nota precedente (loco citato) vennero preparati gli eteri metilico ed etilico per ebollizione cogli alcoli corrispondenti addizionati di $^1/_{10}$ del loro peso di acido solforico concentrato. Un tentativo di eterificazione mediante solfato di metile in soluzione alcalina diede risultati negativi.

Etere metilico. — È facilmente solubile nell'alcool e nel benzolo, meno nella benzina di petrolio. Si deposita da quest' ultimo solvente in cristallini poco colorati, duri, che alla luce arrossano e fondono a 130-131°.

Da gr. 0,1692 di sostanza si ebbero gr. 0,0684 d'acqua e grammi 0.4084 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2666 di sostanza si ottennero col metodo di Zeisel gr. 0.4624 di ioduro d'argento.

E in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_6O_5(CH_3)_2$
C	65.83	66.18
H	4.49	4.41
O	29.68	29.41
OCH_3	22.88	22.79

Etere etilico. Si comporta rispetto ai solventi come l'etere metilico. Dalla benzina di petrolio si deposita o in aghetti incolori, o in cristalli prismatici ben sviluppati appena colorati in bruno; fonde a 94°-95°.

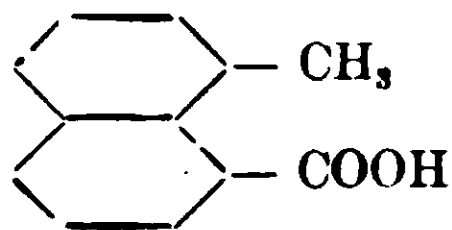
Da gr. 0,2806 di sostanza si ebbero gr. 0.1434 d'acqua e gr. 0.6995 di anidride carbonica.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_6O_5(C_2H_5)_2$: C 68,00; H 5,33; O 26,67

Trovato: C 67,98; H 5,67; O 26,35

Acido perimetilnaftoico.

$$C_{10}H_6(CH_3)(COOH)$$

Fu già detto più sopra come per riduzione dell'acido naftalonico con acido iodidrico di densità 1,5 si ottenga esclusivamente l'acido naftalidecarbonico. Se si spinge più oltre la riduzione, adoperando acido iodidrico più concentrato e prolungando il riscaldamento, non si ottiene l'acido omonaftalico, come sarebbe da prevedere in base alle esperienze di Graebe e Trümpy sulla riduzione dell'acido ftalonico [1], ma un miscuglio di altri prodotti.

Gr. 3 di acido naftalonico vennero fatti ricadere per 8 ore circa con 20 gr. di acido iodidrico (densità 1,67) e gr. 1,5 di fosforo rosso. Sulle pareti del refrigerante si andò poco a poco condensando una sostanza volatile che fu purificata per distillazione con vapor d'acqua; nel recipiente collettore si raccolse un olio più leggiero dell'acqua, che si solidificò per raffreddamento in lunghi cristalli incolori aghiformi, riconosciuti al punto di fusione 93° e all'analisi per acenaftene.

Da gr. 0,1128 di sostanza si ebbero gr. 0,0696 d'acqua e grammi 0,3856 di anidride carbonica.

(1) Ber. d. d. Chem. Ges., XXXI, 375 (1898).

E in cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_{10}$: C 93,51; H 6,49

Trovato: C 93,23; H 6,86

La sostanza solida contenuta nel palloncino venne separata, lavata con acqua e trattata con una soluzione diluita e bollente di idrato potassico. Rimase indisciolta una polvere nera poco solubile nei solventi ordinari e che è probabilmente in gran parte costituita dal polimero che, come è noto, si forma per azione dell'iodio sull'acenaftene. Il liquido si rapprese per aggiunta di acido cloridrico in una massa di foglioline che vennero prima cristallizzate dall'acqua, ma poichè fondevano male, trattate a leggiero colore con benzolo. Il piccolo residuo bianco pare acido nattalidecarbonico, la soluzione benzolica venne precipitata a caldo con etere di petrolio e la sostanza separatasi ricristallizzata dalla benzina di petrolio.

I. Da gr. 0,2107 di sostanza si ebbero gr. 0,1010 d'acqua e gr. 0,5968 di anidride carbonica.

II. Da gr. 0,1896 di sostanza si ebbero gr. 0.0915 d'acqua e gr. 0,5369 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{12}H_{10}C_2$
	I	II	
C	77,25	77,23	77,42
H	5,33	5,36	5,38
O	17,42	17,41	17,20

L'acido perimetilnaftoico fonde non bene da 130°-131°, rammollendosi prima, cristallizza o in piccoli prismi duri o in aghetti bianchi flessibili, è facilmente solubile nell'alcool e nel benzolo, poco nell'etere di petrolio.

Palermo — Istituto chimico della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Sintesi in chimica organica per mezzo della luce.
X. Comportamento degli alcaloidi vegetali con i chetoni.

Nota di E. PATERNÒ

(con la collaborazione di G. Chieffi e R. De Fazi) (1)

Ho riunito in una nota a parte queste ricerche perchè esse, oltre a completare le precedenti, hanno un'importanza speciale. Esse, rendendo possibile di ottenere dagli alcaloidi, dotati della maggiore attività fisiologica, dei derivati contenenti gruppi complessi, possono condurre a risultati notevoli in terapia. Ed invero, finora ordinariamente, dagli alcaloidi vegetali più attivi sono stati ottenuti prodotti di trasformazione più semplici, prodotti di ossidazione, o derivati alchilici o acilici; ma non sono stati descritti prodotti di condensazione con gruppi aromatici complessi, che possono profondamente modificarne l'azione sull'organismo animale. Dall'altro lato, aperta la via a questo campo, non è impossibile riuscire ad introdurre nella molecola di questi alcaloidi dei nuclei, con nota azione fisiologica, e però atti ad accrescere o moderare talune proprietà caratteristiche degli alcaloidi da cui si parte.

Le nostre ricerche sono relative a molti alcaloidi e si integrano con quelle pubblicate in altra memoria precedente e relative ad alcaloidi artificiali.

Descriveremo i risultati ottenuti con la nicotina, con la sparteina, con la coniina e fra gli alcaloidi ossigenati, con la piperina, la papaverina, la stricnina e la narceina.

Coniina e benzofenone (insieme al dott. Chieffi). — Gr. 30 di coniina e gr. 30 di benzofenone costituiscono un liquido che esposto alla luce per la durata del secondo semestre 1912, si colora in giallo, diviene molto denso e lascia separare una sostanza solida in cristalli incolori

(1) Il prof. Tiffeneau mi ha cortesemente scritto per farmi osservare che nella mia precedente memoria (Gazz. chim. t. 44. p. 1, pag. 156) ho citato a sproposito le ricerche sue e di Dorlencourt sull'ossima e sul carbazone del difenil-2-2-propanal (Annales de Chim. et de Phys., 8me série, t. 16, p. 254). Egli ha perfettamente ragione. La spiegazione di questo equivoco che sembra inconcepibile e di qualche altro errore bibliografico sfuggiti nella mia citata memoria, si ha soltanto quando avrò detto che la nota fu stampata mentre mi trovavo non lievemente ammalato.

ben definiti. Questa, raccolta alla pompa, lavata con etere e cristallizzata dall'alcool fornisce del benzopinacone. La parte liquida contiene del benzofenone ancora inalterato, ed una sostanza solubile in acido cloridrico che non si riuscì ad aver pura. La formazione del benzopinacone in notevole quantità svela che la coniina ha dovuto perdere dell'idrogeno, e siamo sicuri che ripetendo la esperienza non sarà difficile isolare il prodotto cui ha dato origine.

Nicotina e benzofenone (insieme al Dott. Chieffi) [1]. — Gr. 20 di nicotina e gr. 10 di benzofenone furono esposti in tubo chiuso alla luce dal 10 luglio 1909 sino alla fine di agosto; si forma sulle pareti del tubo un deposito cristallino giallastro. Si tratta con benzolo e con etere, si raccoglie sopra un filtro la sostanza e si cristallizza dall'alcool bollente. Si ha così in aghetti fus. a 151-153°.

All'analisi ha dato:

I. gr. 0,2490 di sostanza fornirono cc. 17,4 di azoto a 16° e 764,4 mm.

II. gr. 0,2874 fornirono gr. 0,8426 di CO_2 e gr. 0,1855 di H_2O.

Cioè per 100:

Azoto	8,2	—
Carbonio	—	79,95
Idrogeno	—	7,17

Per un prodotto di addizione di nicotina e di benzofenone $C_{23}N_{24}ON_2$ si calcola:

Azoto	8,14
Carbonio	80,2
Idrogeno	7,00

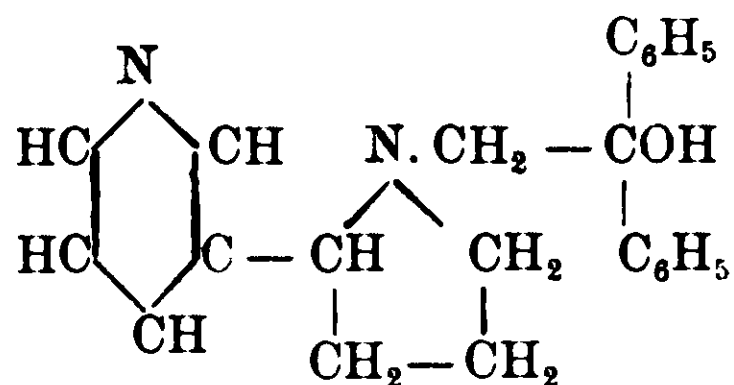
La soluzione cloridrica di questa sostanza dà un cloroplatinato del quale:

gr. 0,2548 lasciano un residuo di gr. 0,0678; cioè %: Platino 26,6 mentre per la formola sopraindicata si calcola: Platino 25,9.

La formazione di un prodotto di addizione è dovuta probabilmente al gruppo metile contenuto in questa base, poichè l'idrogeno dei gruppi ciclici reagisce più difficilmente con l'ossigeno dei chetoni.

[1] Di queste esperienze fu fatto cenno alla Società Chimica italiana nella tornata del 13 marzo 1910 - v. Rendiconti, serie 2, vol. II, p. 105.

Al nuovo prodotto può quindi assegnarsi la formola :

```
                                  C6H5
        N                         |
  HC/ \CH        N.CH2 — COH
   |    |          / \               |
  HC\ /C — CH    CH2    C6H5
        CH          |       |
                  CH2—CH2
```

Sparteina ed acetofenone [1]. — Della sparteina $C_{15}H_{26}N_2$ non è conosciuta la costituzione; ma le ricerche di Ahrens [2] e quelle di C. Moureau e A. Valeur [3] non escludono la presenza di un gruppo che possa reagire coi chetoni.

Gr. 40 di sparteina pura e gr. 40 di acetofenone furono esposti alla luce dal 25 maggio al 30 luglio 1912.

Il prodotto della reazione è un liquido denso, rosso-bruno. Si tratta con HCl diluito che lo scioglie in parte e si raccoglie il liquido che viene a galleggiare, e che pesa 30 gr. all'incirca; la soluzione cloridrica si agita con etere ed il residuo etereo si riunisce alla prima parte, si dissecca sul cloruro di calcio e si distilla. Passa prima una porzione (circa 20 gr.) fra 195–210° che è acetofenone inalterato, poi la temperatura s'innalza rapidamente e si raccoglie una parte bollente a 290-320°, senza scomposizione, che solidifica per raffreddamento; questa porzione spremuta fra carte e cristallizzata dall'alcool si fonde a 119-120°, ed è senza dubbio acetofenonpinacone.

La soluzione cloridrica, dopo averne scacciato un poco di etere che teneva disciolto, fu trattata con soluzione di potassa caustica; si ha così un abbondante precipitato che si rapprende in una massa solida di color bruno rossastro; si raccoglie e l'acqua filtrata si presenta di color giallo-verdastro come olio di uliva; ma agitata con etere questo non trasporta nulla. La sostanza solida si scioglie lentamente anche a caldo nell'acido acetico e dà una soluzione rosso-intensa che resta limpida anche se diluita con molta acqua, rimanendo fortemente colorata. Questa soluzione precipita con gli al-

[1] Di questa esperienza fu fatto cenno alla Società Chimica Italiana nella tornata del 15 dicembre 1912 - Rendiconti, 2 serie t. IV, p. 366.

[2] Berichte 21, p. 826, 1888.

[3] Bulletin (4) t. III, 710. 1908.

cali la base libera, e con l'ammoniaca il precipitato è abbondante e gelatinoso. come l'acido silicico; questo precipitato trattiene fortemente l'acqua, tanto che, abbandonato lungamente sopra acido solforico, resta per molto tempo della consistenza di un sapone molle e contiene ancora circa il 75 $^0/_0$ di acqua. In acido acetico si ridiscioglie colorandosi fortemente in rosso bruno e la soluzione non viene scolorata per ebollizione con carbone animale: svaporato a b. m. resta un residuo amorfo, fortemente colorato, che sembra deliquescente, e che, sciolto in poca acqua, dà una soluzione bruna, molto intensa. Agitata con etere, questo resta incoloro e non lascia residuo; aggiungendo potassa e molto etere, esso si colora in giallo, e la soluzione acquosa ha in sospensione una materia bruna. Svaporando l'etere e raccogliendo dall'altra parte il precipitato si hanno due porzioni che, sciolte in acido cloridrico diluito, vengono trasformate in cloroplatinato.

Quello della soluzione eterea è color bruno chiaro, l'altro è molto più oscuro.

I gr. 0,4726 della prima porzione lasciano un residuo di gr. 0,1130 di platino;

II gr. 0,0545 del secondo lasciarono gr. 0,1963 di platino;

Cioè per 100

	I	II
Platino	23,91	19,63

In un'altra preparazione si sciolse la base in acido acetico, ed alla soluzione fu aggiunto poco acido cloridrico, cloruro di platino ed alcool; si ebbe così un precipitato di colore avana pallido, che si raccolse, si lavò con alcool e poi con etere. Una parte di questo cloroplatinato si analizzò in questo stato, un'altra parte si fece prima bollire con alcool per eliminare qualche po' di sostanza resinosa, che eventualmente potesse contenere.

I gr. 0,4858 della prima porzione lasciarono gr. 0,1190 di platino:

II gr. 0,3960 della parte bollita con alcool lasciarono gr. 0,1018 di platino.

Per 100

	I	II
Platino	24.50	25,71

Ora il cloroplatinato di un'alcaloide formato dall'addizione di una

molecola di sparteina con una di acetofenone, cioè $C_{15}H_{26}N_2.C_8H_8O$, $2HCl$, $PtCl_4$ richiede per 100

Platino 25,54.

Questa nuova base presenta senza dubbio una importanza per la sua forma spiccatamente gelatinosa. Quando l'alcaloide precipitato con ammoniaca si dissecca, sembra che diventi parzialmente solubile in acqua, ma il liquido è molto torbido, ed, osservato all'ultramicroscopio, svela numerosi granuli splendenti di color rosso. Si tratta adunque di un colloide.

La notevole formazione di acetofenonpinacone nella reazione e le proprietà coloranti dei sali del nuovo alcaloide, lasciano dei dubbi sulla natura del prodotto da noi ottenuto, e rendono possibile il sospetto che il composto contenga 2H in meno di quello che noi presumiamo. Due atomi d'idrogeno in più o in meno in una molecola così pesante, non sono svelati da una determinazione di platino.

Sparteina e benzofenone. Gr. 40 di sparteina e gr. 40 di benzofenone si sciolgono riscaldando, ma il benzofenone cristallizza per raffreddamento. Il miscuglio fu esposto alla luce dal 25 maggio al 30 luglio 1912. Si ottiene una massa vischiosa densa di color rosso bruno, nella quale sono disseminati dei cristalli. Per filtrare il liquido denso è necessario aggiungere etere; allora può raccogliersi la sostanza cristallina che, purificata mostra ai caratteri, essere benzopinacone.

La soluzione eterea svaporata lascia un residuo nel quale è contenuto ancora del benzopinacone, e del benzofenone inalterato: con l'acido cloridrico passa però in soluzione una base, che dall'ammoniaca è precipitata sotto forma di una polvere giallastra, che sembra abbia la composizione di un prodotto di addizione.

Piperina e benzofenone (insieme al Dr. Chieffi). Gr. 10 di piperina e gr. 100 di benzofenone fusi insieme furono esposti alla luce dal 29 maggio 1912 al 7 gennaio 1913. Il contenuto del tubo è una massa cristallina che, trattata con etere, lascia una sostanza bianca, che sembra benzopinacone impuro. L'etere distillato lascia un residuo oleoso, che si libera dal benzofenone inalterato scaldandolo con etere di petrolio. Sciogliendo il residuo in benzolo, o in cloroformio, ed aggiungendo etere di petrolio si precipita una sostanza bianca, che si fonde a 158-165°, e che, sciolta in toluene boi-

lente, lascia un piccolo residuo giallo, fusibile verso i 200°. Non ci è stato possibile completare lo studio di questi prodótti.

Papaverina ed acetone. Sembra che non avvenga reazione, perchè dopo avere lasciato alla luce il miscuglio delle due sostanze dal maggio al dicembre 1912, non siamo riusciti che ad isolare i prodotti primitivi, con tracce di prodotti di alterazione della papaverina. Come è noto, questo alcaloide contiene l'ossimetile, il quale sembra non sia atto a reagire con i chetoni.

Stricnina e acetofenone. — Gr. 10 di stricnina furono sciolti a caldo in gr. 100 di acetofenone; si ha una soluzione dalla quale pel raffreddamento cristallizza la stricnina in magnifici cristalli. Si lasciò esposto alla luce dal 29 maggio al 31 dicembre 1912. Si ottenne un liquido limpido di color rosso intenso, che fu distillato in corrente di vapore; passa l'eccesso di acetofenone, e resta nel pallone una massa solida rosso bruna, che si fa bollire prima con alcool, e poi con acido cloridrico diluito, che ne trasportano appena tracce. Si scioglie invece nell'acido acetico ed è riprecipitata dall'acqua.

La determinazione di azoto ha fornito:

Gr. 0,2484 diedero cc. 8 di N a 13° ed a 750 mm.
Gr. 0,4138 » 12,5 » a 13° 755 »

cioè °/₀

Azoto	3,73	3,53

Per la stricnina si calcola azoto 8,4 e per un composto di 1 mol. di stricnina e 2 di acetofenone azoto 4,8.

La soluzione acetica di questa sostanza per l'aggiunta di una soluzione alcoolica di acido picrico dà un precipitato, che diede per l'azoto.

Gr. 0,3129 fornirono cc. 23,2 di azoto a 13° e 747 mm. cioè

Azoto 8,57

mentre per il picrato del composto di stricnina con 2 mol. di acetofenone si calcola :

Azoto 8,71

Questa sostanza presenta dei caratteri che meritano di attirare tutta la nostra attenzione. Essa è costituita da una polvere amorfa di color giallo che non si fonde riscaldata sino a 280°, ma diventa bruna e si altera.

E' insolubile nell'alcool, nell'etere, nell'etere acetico, nel benzolo; insolubile nell'acido cloridrico acquoso, solubile nell'acido nitrico. Siccome tutta la sostanza era stata riscaldata con acido cloridrico, abbiamo voluto vedere se questo era entrato in combinazione; ma una determinazione di cloro ha mostrato che ne conteneva soltanto 1,15 % e cercheremo di spiegare in seguito questo fatto.

Questa sostanza anche dopo lunga esposizione all'aria riscaldata a 100 perde circa 10 % del proprio peso (9,95).

Abbandonata sotto una campana (gr. 0,6837) in presenza di acetofenone dal 10 aprile al 22 luglio assorbì gr. 0,5332 ossia il 76,43 %. Un campione di stricnina nelle stesse condizioni non variò di peso.

L'aumento di peso non è proporzionale al tempo, ma continuo, e tuttora non può dirsi giunto al limite massimo.

Abbiamo detto che la sostanza si scioglie in acido acetico, ed ancor meglio si scioglie in cloroformio dando una soluzione di color rosso; ma queste non sono vere soluzioni e per l'aggiunta di alcool o di etere precipitano la sostanza inalterata.

Se si precipita la soluzione acetica con alcool, la soluzione filtrata dal precipitato è di color rosso-bruno, e diluita con acqua s'intorbida senza però che la soluzione accenni a diventar limpida nemmeno dopo due settimane di riposo; però aggiungendo un poco di allume si ha subito un abbondante precipitato fioccoso giallo zolfo, identico alla sostanza primitiva.

Questa sostanza ha pure fortissime proprietà emulsionanti; agitando la sua supposta soluzione in cloroformio con acqua si ha dopo poco una massa della consistenza del sapone, che non si versa capovolgendo il vaso, e che, lasciata a sè stessa, perde l'eccesso di acqua e solo dopo parecchi giorni si separa nei due liquidi; ma basta agitare un poco perchè si rapprenda daccapo.

Ho tentato di fare una determinazione crioscopica di questa sostanza; ma una soluzione a 3,38 % in acido acetico del p. di fus. di 16°,75 si può raffreddare sino a 14°,5 senza che cristallizzi: verso questa temperatura, mentre il tratto si rapprende in una massa pastosa, comincia l'innalzamento di temperatura che procede con una grande lentezza e solo dopo una ventina di minuti assume il massimo di 15°, 75 per poi ridiscendere. E' evidente che trattasi del

fenomeno studiato da Marc [1], relativo alla proprietà dei colloidi d'impedire la cristallizzazione del solvente.

Stricnina e benzofenone (insieme al Dott. Chieffi). — Gr. 10 di stricnina e gr. 100 di benzofenone furono esposti in tubo chiuso, alla luce dal 21 maggio 1911 al 4 gennaio 1912. Nel tubo si rinviene una sostanza solida cristallina ed un liquido vischioso. Aggiungendo etere si ottiene una sostanza gialla amorfa che non fonde ancora a 300°, che si scioglie nell'acido acetico e nel cloroformio (?), ch'è insolubile nell'acqua, nell'etere, nell'alcool, nel benzolo.

Questa sostanza ha dato all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2152 fornirono cc. 16 di azoto a 22° ed a mm. 761,6.

II. gr. 0,3940 fornirono gr. 0,8678 di CO_2. e gr. 0,1778 di CO_2.

Cioè per cento

	I	II
Azoto	8,44	—
Carbonio	—	75,4
Idrogeno	—	6.2

numeri che conducono alla composizione della stricnina per la quale si calcola:

Azoto	8,3
Carbonio	75,4
Idrogeno	6,5

Mentre per un composto equimol. di stricnina e di benzofenone si calcola:

Azoto	5,4
Carbonio	79,07
Idrogeno	5,4

Lo studio della reazione fra stricnina e benzofenone essendo stato fatto prima di quello con l'acetofenone, non ci ha permesso di trarre profitto dei risultati ottenuti in quel caso.

In ogni modo non è impossibile che tanto nell'uno quanto nell'altro si sia formato un polimero della stricnina, dotato di grandissima proprietà assorbente per l'acetofenone, e che i risultati analitici ottenuti nel caso dell'acetofenone si debbono alla presenza di proporzioni variabili di tale sostanza quantunque la formazione e l'analisi del picrato renda più probabile la formazione di un composto definito.

(1) Zeit. Phys. Chem. t. 75, p. 710; t. 79, p. 71 e special. t. 81, p. 641.

Narceina ed acetone (insieme al Dott. De Fazi). — La narceina è solubile mediocremente nell'acetone puro bollente; gr. 5 di narceina si sciolgono a caldo in gr. 100 di acetone bollente, ma pel raffreddamento si separa in parte in grossi magnifici prismi. Il miscuglio fu esposto alla luce dal 27 maggio al 31 dicembre 1911. Si ha una soluzione di color giallo rossastro, ed una sostanza cristallina deposta sulle pareti del tubo, la quale raccolta, e lavata con poco acetone, si fonde senz'altra purificazione, fra 225-230°. La soluzione acetonica filtrata lascia un residuo denso di color rosso, che col tempo si rapprende in una massa. Questa sostanza si scioglie in acido acetico, e diluendo la soluzione con acqua si separa una parte bruna resinosa, mentre la soluzione acquosa, per aggiunta di ammoniaca, dà un precipitato fioccoso quasi incoloro, e che è differente dalla prima.

La sostanza fusibile a 225-230° si purifica per cristallizzazione dall'alcool, nel quale è pochissimo solubile a freddo, mediocremente a caldo, oppure sciogliendo in acido acetico, diluendo con molta acqua, filtrando e precipitando con ammoniaca. Si ottiene così in laminette splendenti fusibili a 231-232°. Questa sostanza oltre a differire dalla narceina per il suo più alto punto di fusione, non presenta più le reazioni caratteristiche di questo alcaloide col jodio e con acqua di bromo e ammoniaca. Anch'essa ha proprietà basiche. Una determinazione di azoto, fatta sulla sostanza lasciata una notte nel vuoto in presenza di acido solforico, e che non perdeva di peso per lo scaldamento a 110° ha dato:

I. gr. 0,2045 fornirono cc. 6,1 di azoto a 16° e 748 mm.

II. gr. 0,1947 fornirono gr. 0,4601 di CO_2 e 0.0967 di H_2O

Cioè per 100

Azoto	3,40
Carbonio	64,45
Idrogeno	5,55

Sciogliendo la base in acido cloridrico ed aggiungendo cloruro di platino si ha il cloroplatinato sotto forma di precipitato di color carnicino chiaro.

Questo cloroplatinato dopo essere stato una notte in presenza di anidride fosforica nel vuoto perde il 2,24 % di acqua, onde è probabile che contenga $2H_2O$, per la quale si calcola 2,69.

Gr. 0,1918 del cloroplatinato secco lasciarono un residuo di gr. 0,0306 di platino.

Cioè per 100

Platino 15,95

La soluzione acetica dell'alcaloide per aggiunta di soluzione alcoolica satura di acido picrico, dà un precipitato che si ridiscioglie per lo scaldamento, e che si deposita per raffreddamento in sottili aghi di color giallo canarino, fus. a 186-187°.

Una determinazione di azoto ha dato

Gr. 0,1726 fornirono cc. 12,7 di azoto a 20° e 761 mm.

Cioè per 100

Azoto 8,38

II. Gr. 0,1946 fornirono gr. 0,4601 di CO_2 e 0,0967 di H_2O.

Cioè per 100:

Carbonio	64,4
Idrogeno	5,5

I dati di queste analisi farebbero supporre, specialmente per l'azoto e per il platino del cloroplatino, che si tratti di un alcaloide della medesima composizione della narceina, ma non così per il carbonio e l'azoto.

Dall'insieme mi sembra assai probabile che si tratti di un prodotto di disidratazione della narceina ($C_{23}H_{27}NO_8$ — H_2O) la cui composizione è la seguente:

	Calcolato per $C_{23}H_{25}NO_7$	Trovato
Carbonio	64,6	64,45
Idrogeno	5,85	5,55
Azoto	3,30	3,40
Azoto nel picrato	8,53	8,38
Platino nel cloroplatinato	—	15,95

Anche l'aponarceina è, secondo Tambach e Jaeger [1], un prodotto di disidratazione della narceina e si ottiene per l'azione dell'ossicloruro di fosforo, ma il suo punto di fusione indicato a 112-115° mostra che non è identico alla nostra sostanza. Freund [2] ha ottenuto un altro composto simile che ha detto *narcindonina*, fusibile

(1) Annalen, 349, pag. 200 (1906).
(2) Berichte, 40, 203 e 42, 1092.

a 168-169° (174° allo stato anidro), ma che è di color rosso, e quindi in tutto assai diverso dal nostro.

Nel dubbio perciò che il composto da noi ottenuto potesse essere nn polimero, abbiamo cercato di determinarne il peso molecolare crioscopicamente. Avendo dovuto per necessità scegliere come solvente l'acido acetico, e non avendo trovato nelle ricerche di Ghira (1) e di Zoppellari (2) sul comportamento crioscopico degli *acetati* (o sali) di basi deboli, dati sufficienti al mio caso, ho fatto delle esperienze in con fronto con la narceina.

1. Narceina $C_{23}H_{27}NO_8$ p. m. = 445.

Sostanza %	Abbas.	Δ	P. m.
0,989	0°,15	0,151	257
2,423	0 ,30	0,123	315
5,879	0 ,68	0,115	337

2. Derivato fus. a 230-231° cristallizzato.

1,047	0°,07	0,066	583
1,855	0 ,16	0,086	452
3,016	0 ,29	0,096	405

3. Derivato come sopra, ma precipitato con NH_3.

1,816	0°,18	0,099	393,4
3,322	0 ,34	0,102	381,0

Da questi risultati non è possibile venire ad una conclusione attendibile, perchè dovrebbe prima spiegarsi la ragione per la quale la narceina pura conduce ad un p. m. notevolmente inferiore al teorico, e le supposizioni sono numerose. Quello ohe è sicuro è soltanto che il derivato della narceina descritto, il cui peso molecolare oscilla fra 381 e 452, non può considerarsi come un polimero, essendo il p. m. della narceina 445.

L'altra sostanza che si forma in questa reazione è mischiata con un po' di resina bruna dalla quale è difficile separarla; bisogna cristallizzarla numerose volte dall'acido diluito, oppure sciogliersi in poco acido cloridrico, svaporare a b. m., sciogliere in alcool ed aggiungere etere, con che precipita la sostanza resinosa rossa, e poi si depositano cristalli radiati quasi del tutto incolori. Una seconda soluzione in alcool e nuova precipitazione con etere dà il clori-

(1) Gazz. chim., 1893, p. I, pag. 241 e p. II, pag. 598.
(2) Gazz. chim., 1893, p. I, pag. 255.

drato perfettamente incolore, in aghetti fusibili a 196–197°. Il cloroplatinato di questa base si precipita sotto forma di una polvere di color giallo camoscio. Esso riscaldato a 100° perde 7,06 %, e si colora fortemente in bruno; gr. 0,2113 di questo cloroplatinato disseccati a 100° lasciarono un residuo di gr. 0,0373 di platino, cioè %

Platino 17,75

mentre per il cloroplatinato di narceina si calcola

Platino 15,02

Evidentemente il cloroplatinato si era decomposto per il disseccamento.

L'alcaloide libero si presenta in laminette fusibili fra 156 e 160°

Disseccato a 100° ha dato all'analisi

I. gr. 0,2425 fornirono gr. 0,5680 di CO_2 e gr. 0,1177 di HO.

II. gr. 0,2911 fornirono cc. 8,9 di azoto a 19° e 755 mm.

Cioè per 100	I	II
Carbonio	63,88	—
Idrogeno	5,30	—
Azoto	—	3,47

Mentre per la narceina e pel suo prodotto di disidratazione si calcola:

	$C_{23}H_{27}NO_8$	$C_{23}H_{25}NO_7$
Carbonio	62,00	64,65
Idrogeno	6,1	5,85
Azoto	3,1	3,30

Sembra adunque che anche l'alcaloide fusibile verso 160° sia un prodotto di disidratazione della narceina.

Due determinazioni crioscopiche, in acido acetico, hanno dato:

Concentraz.	Abb. term.	P. m.
0,472	0°06	367,3
2,014	0°20	392,7

Queste ricerche meritano di esser continuate.

Narceina ed acetofenone (insieme al Dr. De Fazi). — Gr. 10 di narceina furono sciolti a leggero calore in gr. 90 di acetofenone, e la soluzione, che rimane limpida per il raffreddamento, fu esposta alla luce solare dal 27 maggio al 31 dicembre 1912. Si ha così un liquido denso color rosso-granato, che si distilla in una corrente di

vapore; è trasportato un olio limpido, del peso di circa 75 grammi che fu riconosciuto per acetofenone inalterato.

Resta nel pallone una sostanza resinosa oscura che ne ricopre tutte le pareti rendendo il pallone opaco. L'acqua filtrata ancora calda è colorata in rosso-arancio e dopo alcuni giorni depone una piccola quantità di cristalli.

La sostanza solida si scioglie molto bene in alcool bollente e per raffreddamento deposita una polvere attaccaticcia che si raccoglie e si lava prima con poco alcool, poi con etere: si presenta allora sotto forma di una polvere amorfa di color rosso-bruno intenso.

L'alcool filtrato per aggiunta di etere precipita una sostanza simile alla precedente, che anch'essa si raccoglie e si lava con etere. Ambedue le porzioni sembrano la stessa cosa; per riscaldamento si colorano maggiormente, e verso 220° cominciano a decomporsi, ma senza dar indizio di fondere sino a 250°.

Narceina e benzofenone. — Gr. 10 di narceina e gr. 60 di benzofenone, danno per riscaldamento un liquido giallastro, che, esposto alla luce solare, dopo circa due mesi (giugno e luglio) si trova rappreso in una massa solida formata di cristalli colorati in rosso-bruno intenso. Si scioglie tutto in alcool a caldo, e col riposo si ottengono dei cristalli poco colorati, che dal punto di fusione furono riconosciuti per benzofenone. La soluzione alcolica per aggiunta di etere dà un precipitato rosso polveroso. Questa sostanza non fu ulteriormente esaminata.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Azione del solfidrato ammonico sul tuione e sul carone

Nota di C. AGOSTINELLI.

Per azione del $(NH_4)_2S$ sulla canfora Wuyts ([1]) ottenne una miscela di disolfuro e trisolfuro di bornile dalla quale separò tiocanfora, tioborneolo e disolfuro di bornile, analogamente a quanto Engler ([2]) e Baumann e Fromm ([3]) avevano trovato rispettivamente

([1]) Ber. Ber. 38, 863.
([2]) Ber. Ber. 11, 922.
([3]) Ber. Ber. 28, 908.

per il benzofenone che con $(NH_4)_2S$ dà solfuro di benzidrolo, e per l'acetofenone che si trasforma in solfuro di α-feniletilmercaptano.

Più di recente Rimini [1] ha dimostrato che il canfochinone scaldato con solfidrato ammonico in soluzione alcoolica si riduce a canfora, che alla sua volta si trasforma in disolfuro e trisolfuro di bornile decomponibili in tiocanfora e tioborneolo, e che il fencone si comporta di fronte al solfidrato ammonico in modo perfettamente identico alla canfora.

Egli inoltre ottenne direttamente la tiocanfora ed il tiofencone con un nuovo procedimento, per azione cioè del solfidrato ammonico sui pernitrosocomposti, reazione questa che viene espressa dall'eguaglianza:

$$>C\,N_2O_2 + H_2S = >CS + N_2O + H_2O.$$

Lo studio intorno al comportamento del tuione e del carone col solfidrato ammonico forma oggetto della presente nota.

Azione del solfidrato ammonico sul tuione.

Scaldando in tubo chiuso per 24 ore a 150° gr. 10 di tuione sciolti in cc. 15 di alcool e gr. 12 di $NH_4.SH$ si ottiene una massa bruna un po' vischiosa che viene versata in molta acqua indi estratta con etere. Distillando in corrente di vapor d'acqua, previa eliminazione del solvente, passa un olio rossastro e rimane nel pallone un residuo resinoso scuro. Il distillato, che ha odore pronunciato di isotuione, dopo gli opportuni trattamenti viene fatto reagire con eccesso di idrossilammina in soluzione fortemente alcalina; si ottiene così un olio dal quale il vapor d'acqua da principio asporta gocciole oleose, poscia un prodotto cristallino che, seccato su piastra porosa e purificato prima in soluzione acquoso-alcoolica con nero animale, indi dall'etere di petrolio. si separa in lunghi aghi bianchi, sottili, setacei che si fondono, come l'isotuionossima, a 119°.

All'analisi poi si ebbero i seguenti risultati:

I. sostanza gr. 0,2540 diedero cc. 17.4 di N
(temp. 9°, press. 744 mm.)

II. sostanza gr. 0,2578 diedero cc. 19,2 di N
(temp. 10°, press. 743 mm.)

[1] Gazz. chim. it. 39, p. II.. 196.

Calcolato per $C_{10}H_{17}NO$	Trovato I.	Trovato II.
N % 8,38	8,03	8,68

La formazione deil'isotuione viene confermata trattando il distillato con acetato di semicarbazide, con che si ottiene un semicarbazone che cristallizzato da alcool etilico si fonde a 207-208°, come appunto fonde il semicarbazone dell'isotuione.

Questa isomerizzazione del tuione si verifica anche scaldando il chetone con solfidrato ammonico a 60°, e però è da escludere che essa sia dovuta al calore tanto più che è noto che a temperatura elevata il tuione si trasforma in carvotannacetone (1).

Bisogna quindi ammettere che l'isomerizzazione sia dovuta all'H_2S il quale sotto forte pressione si comporterebbe come l'H_2SO_4 al 50% a caldo, col quale ultimo, come ha dimostrato Wallach (2), il tuione si traforma in isotuione; trasformazione che si verifica pure, come ha dimostrato Rimini (3), trattando il chetone con H_2SO_4 concentrato a freddo.

L'olio residuo dalla distillazione in corrente di vapore estratto con etere, e seccato su $CaCl_2$ fuso, distillato a pressione ordinaria si decompone. Vennero raccolte le seguenti frazioni:

I. 150-200° }
II. 200 222° } Liquido mobile di color rosso granato.

La seconda frazione venne ridistillata a pressione ridotta e si raccolsero le porzioni seguenti:

a) 84-93° }
b) 93-95° } Press. 18 mm.
c) 95-103° }

Un dosaggio di solfo praticato sulla frazione *b*, colorata in roseo, diede il seguente risultato:

gr. 0.4550 di sostanza diedero gr. 0,6264 di $BaSO_4$

trovato S % 18,77

il quale sufficientemente concorda con quanto è richiesto dalla formola $C_{10}H_{16}S$ per la quale si calcola una percentuale di zolfo di 19,04%.

(1) Semmler, Ber. Ber. 27, 895.
(2) Ann. 286, 101.
(3) Gazz. Chim. ital. l. c.

Questo tiochetone fatto reagire con acetato di semicarbazide dopo prolungata ebollizione si decolora e l'aggiunta di acqua determina la separazione di un semicarbazone che purificato si fonde a 206-208° con decomposizione. Si tratta quindi del *tioisotuione.*

Nel caso presente non fu possibile separare il corrispondente solfidrato per mezzo delle mercaptidi piombica o mercurica; nè miglior risultato si ebbe riducendo con amalgama di alluminio il tioisotuione.

In un'altra esperienza poi fu fatto agire nelle medesime condizioni il solfidrato ammonico sull'*isotuione.* Anche in questo caso dalla massa rosso-bruna che si ottiene non si riuscì a separare che il tioisotuione allo stato impuro e che però, come nella precedente esperienza, venne identificato trasformandolo in semicarbazone.

Dalle su riferite ricerche si ricava quindi che il tuione scaldato in soluzione alcoolica con solfidrato ammonico, si trasforma in *isotuione* che alla sua volta reagisce col solfidrato producendo una miscela di polisolfuri, tra i prodotti di decomposizione dei quali non si riesce a dimostrare altro che la presenza del *tioisotuione.*

Azione del solfidrato ammonico sul carone.

Gr. 10 di carone sciolti in cc. 15 di alcool vengono scaldati in tubo chiuso con gr. 10 di $NH_4.SH$ per 45 ore a 140-150°. Il prodotto della reazione viene trattato in modo perfettamente identico a quanto è descritto a proposito del tuione. Alla distillazione in corrente di vapor d'acqua si ricava un olio leggermente giallognolo e nel pallone rimane un residuo costituito da una massa densa rossocupa di cui si tratterà più innanzi. L'olio distillato a pressione ordinaria viene frazionato come segue:

I.	230-235°	incolore
II.	235-238°	incolore
III.	238-242°	giallastra.

La mancanza assoluta di colorazione rosea in una qualsivoglia delle frazioni fa escludere la presenza di un tiochetone essendo noto come il gruppo tiocarbonile CS sia un gruppo cromogeno [1].

Una determinazione di solfo poi eseguita sulla II frazione diede

[1] Wuyts Ber. Ber. 36, l. c.: Gattermann Ber. Ber. 28, 2869.

numeri che permetterebbero di calcolare la formola $(C_{10}H_{17})_2S$: gr. 0,3212 di sostanza diedero gr. 0,4320 di $BaSO_4$.

Calcolato per $(C_{10}H_{17})_2S$: S % 18,93

Trovato : S » 18,49

L'olio denso di color rosso cupo rimasto nel pallone dopo la distillazione in corrente di vapore, distillato a pressione ordinaria, si decompone fra gli 80°-90° svolgendo fumi bianchi e resinificando, e poichè anche a pressione ridotta si comporta in modo identico, così le determinazioni di zolfo furono eseguite sul residuo quale si ottiene dalla distillazione in corrente di vapore. Tali determinazioni praticate sopra due campioni provenienti da due diverse operazioni diedero risultati che permetterebbero di calcolare la formola $C_{40}H_{68}S_5$.

I. Gr. 0,3754 di sostanza diedero gr. gr. 0,5978 di $BaSO_4$.

II. Gr. 0,5148 di sostanza diedero gr. 0,8670 di $BaSO_4$.

Calcolato per $C_{40}H_{68}S_5$: S % 22,59

Trovato : S » (I 21,89 (II 23,15

Si tratterebbe quindi di un prodotto analogo a quello isolato dal Wuyts [1] dai solfuri ottenuti per azione del $(NH_4)_2S$ sulla canfora, ed analogo pure a quello ottenuto dal Rimini [2] partendo dalla pernitrosocanfora. La esigua quantità del probabile pentasolfuro ricavato dal carone non permise uno studio ulteriore.

Nel caso del carone è da notare come questo nelle condizioni su riferite di esperienza non dia luogo ad alcun prodotto di isomerizzazione, mentre era da aspettarsi la sua trasformazione in carvenone che come è noto si forma facilmente o per azione del calore o per quella dell'H_2SO_4 concentrato [3].

È mia intenzione di riprendere e completare le presenti ricerche.

Pavia — Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università.

[1] Ber. Ber. l. c.
[2] Gazz. chim. it. l. c.
[3] Rimini, Gazz. chim. it. l. c. — Bayer, Ber. Ber. 27, 1915.

Studi crioscopici sui complessi dell'acido molibdico.

Nota I di A. MAZZUCCHELLI e C. RANUCCI. (1)

In connessione agli studi polarimetrici sui complessi organici dell'acido molibdico, recentemente pubblicati (2), abbiamo eseguito una serie di determinazioni crioscopiche, per controllare ed estenderne le conclusioni, analogamente a quanto si fece nei primi studi su questo argomento (3). In quanto segue esponiamo i risultati ottenuti, includendovi pure, in forma più estesa, quelli di cui fu già brevemente reso conto in una nota preliminare di uno di noi (4).

Sulla tecnica delle misure crioscopiche non è molto da dire. Essa fu essenzialmente la stessa seguita nei primi studi, per quanto concerne preparazione delle soluzioni, che si faceva nella provetta crioscopica stessa, salvo rare eccezioni, aggiungendo, con burette verificate, soluzione concentrata a un volume noto di acqua o di altra soluzione diluita, agitazione, temperatura del bagno esterno, (che si teneva di circa 0°,25 inferiore a quella di congelamento), uso del termometro Beckmann diviso in 0°,01, ecc.; solo che nel caso attuale, interessando spesse volte di conoscere i valori assoluti dell'abbassamento termometrico (per calcolare, ad es., il grado di dissociazione) si tenne conto esatto della soprafusione, onde potere eseguire la correzione relativa (5). Fu determinato quindi, colle note formule della calorimetria, il valore in acqua del fondo della provetta, bulbo del termometro, spirale dell'agitatore, (e cioè di tutte le parti che si trovavano in contatto colla soluzione che congelava), e sebbene il loro apprezzamento non possa farsi con assoluta precisione, questa era purtuttavia sufficiente, trattandosi di una quantità di ordine secondario. Il valore di questi accessori si valutò infatti a 4,1 gr. di acqua, mentre il peso di soluzione variava fra 20 e 30 gr. nelle prime mi-

(1) La maggior parte di questo lavoro fu eseguito colla collaborazione del Dr. C. Ranucci, a cui ha servito come tesi di laurea. Nel discutere e coordinare i risultati per la pubblicazione mi si è presentata la necessità di altre determinazioni sperimentali per meglio schiarire alcuni punti dubbi, e queste sono state eseguite da me solo, e si trovano contradistinte nel testo. A. M.

(2) G. chim., 43. 2. 1913. 26.

(3) G. chim., 40. 2. 1910. 49.

(4) Rend. Acc. Lincei. 19. 2, 1910. 439.

(5) Ostwald-Luther, Messungen. III. 379.

sure, mentre nelle più recenti l'equivalente in acqua degli accessori variava fra 3,6 e 5,7 (a seconda del volume di liquido usato) e il peso di questo fra 30 e 50 gr.

Dagli abbassamenti termometrici così corretti si calcolava, come già nella prima nota, il numero di mmgr. molecole disciolte colla formula $Me = \frac{tV}{1,85}$ ove t l'abbassamento in gradi, V il volume totale della soluzione in cc.

Come già altre volte, nelle tabelle riportiamo tutti i dati diretti, e cioè i cc. della soluzione iniziale, quelli delle aggiunte, le loro molarità e gli abbassamenti termometrici.

Nelle letture del termometro Beckmann (uno strumento in Normalglas della casa Wallach, di cui si determinò ogni giorno lo zero, che non variava sensibilmente) si apprezzarono sempre i decimi di divisione, cioè $0^0,001$, ma la precisione non è da ritenersi superiore a $1/300^0$, a causa delle molteplici, se anche piccole, cause di errore dei termometri [vedansi in proposito, fra gli autori recentissimi, le considerazioni, un po' pessimistiche, del Flügel (6)]. Come controllo della graduazione del termometro, e in generale di tutto il procedimento seguito, si determinò sin dal principio i punti di congelamento di soluzioni di KCl, ottenendo risultati che concordano soddisfacentemente con quelli di Jahn (7). secondo la seguente tabella, ove p sono i gr. di KCl $^0/_0$ soluzione, t l'abbassamento termometrico corretto, M l'abbassamento molecolare trovato (calcolato secondo Jahn con i p. at. del 1904, K = 39,15, Cl = 35,45), Mj quello interpolato dai dati di Jahn.

p	t	M	Mj
0,498	0,237	3,53	3,494
0,993	0,460	3,44	3,430
1,484	0,682	3,38	3,385

Anche per le misure eseguite in questi ultimi tempi, (da A. M.), si sono fatte analoghe verifiche, coi risultati seguenti:

p	t	M	Mj
0,743	0,347	3,46	3,465
1,471	0,677	3,38	3,385

(6) Z. phys. Ch., 79, 1912, 577.
(7) Z. phys. Ch., 50, 1905, 138.

Acido molibdico e acido tartrico.

Si esaminò anzitutto il comportamento crioscopico dell'acido mo-nomolibdotartrico, $C_4H_6O_6 . MoO_3$, che è il più importante perchè se ne conoscono i sali alcalini, che sono sostanze stabili e ben definite.

Digerendo su b. m. acido molibdico giallo con una soluzione di acido tartarico Merck, in proporzioni convenienti, portando a volume e diluendo poi opportunamente, se ne prepararono le tre soluzioni per le quali si ottennero gli abbassamenti segnati nella seguente tabella, dove Mp è la molarità della soluzione (numero di gr. molecole di $C_4H_6O_6 . MoO_3$ per litro), t l'abbassamento termometrico corretto, Mc la molarità crioscopica, calcolata colla formula a pag. 117 ; nell'ultima colonna è il cosiddetto i di van't Hoff, cioè $i = \frac{Mc}{Mp}$.

TABELLA I.

(In questo e in altri due o tre casi, a causa del valore elevato dell'abbassamento, si usò invece del Beckmann un termometro Baudin, diviso in 1/50°, che consentiva una precisione un po' minore).

Mp	t	Mc	i
0,336	0,75	0,405	1,21
0,502	1.13	0,611	1,22
0,75	1,74	0,943	1,26

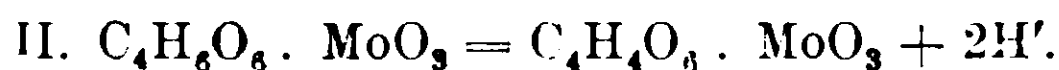
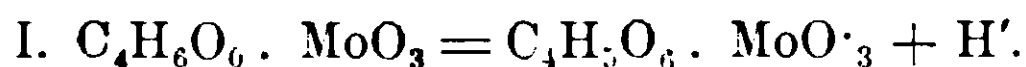
È da porre in rilievo che l'i (e quindi anche l'abbassamento molecolare) nel caso del nostro acido si innalza col crescere della concentrazione.

Ciò naturalmente non deve attribuirsi ad aumento della ionizzazione, ma è un fenomeno generale, che è presentato da qualunque soluzione a partire da una certa concentrazione; peraltro è da notare che questa « anomalia » si presenta per lo più per abbassamenti termometrici assai più elevati degli attuali. Avremo occasione di osservarlo anche in altri casi.

Un'altra misura, che riferiremo in seguito, alla concentrazione molare di 0,140, dà un $i = 1,24$, valore che sta bene in serie coi precedenti, poichè col crescere della diluizione deve alla fine scom-

parire la divergenza dalle leggi del van't Hoff, e l'aumento della ionizzazione [1] deve farsi valere anche crioscopicamente.

Questo ultimo valore è perciò il meglio utilizzabile pel nostro scopo, e per avere maggiori elementi di giudizio ho voluto determinare anche la conducibilità alla stessa concentrazione. Con una soluzione 0,1404 molare, si è trovato, a 25°, $K = 0{,}03160$, da cui la conducibilità molare $\Lambda = 225$ [2]. Per risalire da questa al grado di ionizzazione è necessario conoscere la conducibilità limite, (per applicare, con precisione sufficiente pel nostro scopo, la equazione approssimata $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$) e questa è diversa a seconda che si ammette, come caso estremo, la esistenza di soli anioni monovalenti (schema I) o di soli bivalenti (schema II).

I. $C_4H_6O_6 . MoO_3 = C_4H_5O_6 . MoO'_3 + H'$.
II. $C_4H_6O_6 . MoO_3 = C_4H_4O_6 . MoO_3 + 2H'$.

Per l'anione bivalente Grossmann e Krämer [3] indicano la mobilità 59, per il monovalente può stimarsi, per criteri di analogia, a 32, e per l'ione H può adottarsi il valore corrente di 340 [4], non essendo il caso per questi calcoli approssimati di tenere in considerazione i lavori recenti di Noyes, secondo cui tale mobilità varierebbe colla diluizione. Se ne deduce allora:

$$\text{Schema I}: \alpha = \frac{225}{372} = 60{,}5\ \%;\ i = 1{,}60.$$

$$\text{Schema II}: \alpha = \frac{225}{798} = 28{,}2\ \%;\ i = 1{,}56.$$

Se poi si ammette, come appare assai verosimile, che la ionizzazione avvenga in parte secondo I, in parte secondo II, si avrà per

(1) Nonostante l'autorevole parere contrario del Nernst (Theor. Chem., **1913, 342**) mi pare che per la dissociazione elettrolitica si possa mantenere la denominazione, comoda e ormai assai diffusa, di ionizzazione, senza temere equivoco col fenomeno di ugual nome che si manifesta nei gas. I due processi sono così diversi, sia per il loro meccanismo, sia per lo stato fisico delle sostanze in cui avvengono, che sembra da escludere una incertezza in proposito.

(2) Valore espresso in Ohm (v. Kohlrausch Holborn, Leitvermögen der Elektrolyten). La misura fu eseguita da A. M.

(3) Z. anorg. Ch., 41, 1904, 55.

(4) Ostwald-Luther, Messungen, III, 481.

i un valore intermedio, e se ne prendiamo addirittura la media, cioè i = 1,58, non andremo certo molto lontani dal vero.

Questo valore, come si vede, è abbastanza lontano da quello dell'i crioscopico, (e cioè 1,25) mentre per lo più in soluzione diluita si ha fra essi buon accordo ([1]).

Una idrolisi parziale, in ac. tartrico e molibdico, oltre ad essere chimicamente inverosimile, non spiegherebbe nulla; difatti i due acidi separati darebbero un i quasi uguale all'osservato, mentre la conducibilità dovrebbe essere assai minore. Occorre dunque pensare ad una polimerizzazione. la quale influenzi i soli valori crioscopici, e se vogliamo spiegare con essa la intera differenza fra i due i e ammettere quindi che delle 1,25 moli crioscopiche che corrispondono ad una ponderale di ac. molibdotartrico, fra 0,60 e 0,56 siano dovute agli Hjoni, restano fra 0,65 e 0,69 per gli anioni + molecole neutre. Questo numero mostra che non si può ammettere che ioni e molecole neutre siano polimerizzati ugualmente, perchè, mentre se avessero tutti peso molecolare semplice si dovrebbe trovare 1,00, se lo avessero doppio si troverebbe 0,5, se triplo 0,33, e così via. Si può dunque supporre che siano polimerizzati gli anioni, e non le molecole neutre. È una ipotesi di cui vedremo altre giustificazioni più tardi, a proposito dei molibdotartrati, ma che fin d'ora ci apparisce verosimile qualora si rifletta all'aumento, sopra notato, dell'i coll'aumentare della concentrazione, il quale difficilmente potrebbe riuscire a manifestarsi se, oltre che dalla retrocessione della ionizzazione, fosse ostacolato da una polimerizzazione crescente delle molecole che vanno prevalendo (le neutre).

Si potrebbe dimostrare con facili calcoli che, a seconda che ammettiamo una dissociazione esclusivamente secondo lo schema I, o facciamo intervenire in misura più o meno grande una dissociazione secondo lo schema II, e ammettendo poi che gli anioni si polimerizzino esclusivamente tra di loro, si può arrivare per il peso molecolare degli anioni a un valore fra tre e quattro volte quello che corrisponde alla formula più semplice. Ma non staremo a riportare questi calcoli, che devono basarsi su ammissioni per precisare le quali non abbiamo sufficiente materiale sperimentale.

È piuttosto il caso di spendere qualche parola per giustificare questa ammissione di ioni polimeri di fronte a molecole neutre sem-

([1]) Cfr. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte. Stuttgart, 1905.

plici. Essa non ha molti precedenti in chimica fisica, ma è appoggiata dall'esempio dell'HFl, pel quale, secondo i recenti studi del Pick [1] occorre ammettere i seguenti equilibri:

$$HFl = H' + Fl' : HFl + Fl' = HFl'_2 .$$

Qui, come si vede, la polimerizzazione, o piuttosto addizione, ha luogo tra molecole neutre e ioni, e perciò fa risentire soprattutto i suoi effetti in soluzioni mediocremente concentrate, dove le due specie di molecole coesistono in quantità non troppo piccola. È anzi assai probabile che anche nel caso nostro si abbia qualcosa di simile e gli anioni si addizionino, non tra loro, ma colle molecole neutre, poichè è un fatto che in soluzione diluita, secondo le misure di conducibilità del Grossmann [2], il molibdotartrato sodico si comporta come un sale bivalente, non più polimerizzato, ma piuttosto parzialmente idrolizzato negli acidi semplici, mentre d'altronde si è visto che anche per l'acido molibdotartrico pare che il peso molecolare torni semplice coll'aumentare della concentrazione.

Queste considerazioni d'altra parte ci mostrano come devono esser complicati gli equilibri che hanno luogo in queste soluzioni, e come quindi per ora non sia prudente spingersi oltre alle constatazioni di ordine qualitativo.

Si sono altresì determinati anche i punti di congelamento dei miscugli più ricchi di acido molibdico, nei quali i nostri studi polarimetrici confermano che si deve ammettere la esistenza di acidi polimolibdotartrici.

A 39,9 cc. di ac. molibdico 0,3667N, contenenti perciò 7,31 moli di MoO_3 [3], si aggiunsero i cc. di ac. tartrico 1,2N segnati nella prima colonna della tabella seguente (dove è notata volta per volta la quantità totale) e corrispondenti a Mp moli ponderali di questo acido. Con Mc sono indicate le moli crioscopiche, e i è riferito a una mole di ac. tartrico.

TABELLA II.

cc. aggiunti	Mp	t	Mc	i
3,05	1,83	0,126	2,93	1,60
4,06	2,44	0,148	3,52	1,44
6,10	3,66	0,196	4,87	1,33
12,20	7,32	0,322	9,07	1,24

(1) Abegg-Auerbach, Handbuch der anorg. Ch., IV, 2, 36.
(2) Z. anorg. Ch., 41, 1904, 49.
(3) In tutta questa nota la normalità è riferita all'equivalente acidimetrico.

I quattro miscugli corrispondono rispettivamente ai seguenti valori del rapporto $C_4H_6O_6 : MoO_3$, 1 : 4 ; 1 : 3 ; 1 : 1. L'ultimo miscuglio, che è stato misurato soprattutto a controllo dei precedenti, corrisponde all'acido monomolibdotartrico, e i suoi risultati sono già stati utilizzati a pag. 118.

Per quanto concerne gli altri, se li ordiniamo secondo la quantità crescente di ac. molibdico, otteniamo la seguente tabella, dove, oltre l'i, è segnata la conc. molare del tartrico (e quindi dell'acido complesso).

Acido	Molarità	i
$C_4H_6O_6 . 2MoO_3$	0,0795	1,33
$C_4H_6O_6 . 3MoO_3$	0,0555	1,44
$C_4H_6O_6 . 3MoO_3 + MoO_3$	0,0427	1,60

Coll'aumentare della quantità di ac. molibdico l'i mostra degli aumenti non molto rilevanti, ma continui. La idrolisi, con formazione dei complessi inferiori e acido molibdico libero, pure essendo sicuramente presente in questi acidi (basta considerare che i poteri rotatori osservati dal Rosenheim sono sistematicamente superiori ai nostri, che furon determinati in soluzione più diluita [1]), non è sufficiente a spiegar ciò, perchè essa, come mostrano gli elevati valori del potere rotatorio, non può esser molto grande, mentre d'altronde è assai basso l'abbassamento molecolare (che noi riferiremo sempre, convenzionalmente, alla « molecola » MoO_3) dell'ac. molibdico che verrebbe a liberarsi. La variazione deve perciò essere essenzialmente dovuta a un aumento della ionizzazione, sia per la maggiore diluizione, sia anche per la maggior forza degli acidi più ricchi in acido molibdico, la quale in ogni caso non deve però presentare differenze molto notevoli fra acido e acido. L'ultimo miscuglio dove occorre ammettere acido trimolibdotartrico + una molecola di molibdico libero, ha un i che corrisponde all'incirca alla somma degli i di quei due componenti (cioè 1,44 + 0.18).

In complesso, si tratta di una serie di numeri abbastanza scarsa di interesse, la quale, se da una parte vi si accorda abbastanza bene, dall'altra non basterebbe davvero a riconoscere la esistenza dei vari complessi che ci sono rivelati dalla polarimetria. Questa, nel caso attuale, dice assai più della crioscopia.

(1) Gazz. chim., **43**, 2, 1913, 31.

Qualche dettaglio di più potrebbe esser fornito dall'esame di soluzioni più concentrate, ma queste non sono facilmente preparabili, perchè la solubilità dell'ac. molibdico è abbastanza bassa, e se si tenta concentrare le soluzioni diluite degli acidi polimolibdotartrici esse si riducono più o meno con inazzurrimento e formazione di precipitato, mentre d'altronde l'acido molibdico giallo, digerito con difetto di acido tartrico, dà luogo pure a riduzione [1].

Per paragonare, al solito, l'i crioscopico coll'i elettrolitico, ho misurato la conducibilità dell'acido bimolibdo- e del trimolibdotartrico alle stesse concentrazioni per cui si era determinato il punto di congelamento, e i risultati ottenuti sono i seguenti [2]. I valori sono ridotti a 25° col coeff. medio di temp. degli acidi, che è 1,25 %.

Molarità	t	K	Λ molare a 25°
0,0795 bimolibdotar.	24°,9	0,02298	289
0,0554 trimolibdotar.	25°,3	0,01890	342

Questi risultati non si possono prestare che ad apprezzamenti di ordine qualitativo, fra le altre ragioni, anche per la influenza della idrolisi che sulla conducibilità si fa abbastanza sentire, come risulta dalle misure che il Grossmann ha eseguito in soluzioni molto diluite [3], nelle quali si manifesta un aumento anormalmente grande della conducibilità.

Ci troviamo dunque di fronte: anzitutto a una incertezza sulla natura degli anioni presenti, non potendosi precisare quanto è acido complesso e quanto è ac. molibdico liberatosene, e inoltre alla incertezza sulla mobilità dei vari anioni. Ma anche i ragionamenti qualitativi vanno basati su qualche numero, per cui diremo che, in modo generico, la mobilità dell'anione monovalente di $C_4H_6O_6 . nMoO_3$ può stimarsi verso 30, quella dell'anione bivalente verso 50 (e cioè ambedue poco inferiori a quelle, che vedemmo, degli anioni corrispondenti dell'acido monomolibdotartrico, perchè, se è vero che coll'aumentare del peso molecolare diminuisce la mobilità, si è anche constatato che questa diminuzione è proporzionalmente tanto minore quanto già più elevato è il peso molecolare stesso) e le stesse ammissioni si possono far valere per gli ioni dell'acido ottomolibdico,

(1) V. Gazz. chim., 43, 2, 1913. 38.
(2) Misure eseguite da A. M.
(3) Ber., 36, 1903, 1608.

che, seguendo il Rosenheim, continueremo ad ammettere anche noi nelle soluzioni dell'acido giallo, e la cui quantità, in queste soluzioni, è piccola di fronte all'acido complesso. Attribuendo poi all'H-ione la solita mobilità di 340, per ogni gr. atomo di H ionizzato dobbiamo contare su una conducibilità fra 370 e 390, e metteremo in cifra tonda 380, il valore medio, per tenere conto della coesistenza delle ionizzazioni secondo i due schemi.

Abbiamo così che per ogni mole di acido complesso, a giudicare dalla conducibilità, esistono :

$\frac{289}{380} = 0,76$ moli di H-ioni per l'acido bimolibdotartrico,

$\frac{341}{380} = 0.90$ moli di H-ioni per l'acido trimolibdotartrico.

Sottraendo queste dai rispettivi i crioscopici abbiamo che per le molecole neutre + anioni restano $1,31 - 0,76 = 0,55$ moli nel caso del complesso bimolibdico, e $1,42 - 0,90 = 0,52$ pel complesso trimolibdico. Su questi numeri non faremo altri calcoli, date le larghe approssimazioni su cui son basati, ma occorre notare che, anche variando le premesse entro i limiti della verosimiglianza fisica, non si arriverebbe a numeri di un diverso ordine di grandezza. È dunque lecita la conclusione che anche questi acidi si mostrano polimerizzati, come l'acido monomolibdotartrico, ma in modo non molto diverso fra loro, talchè i risultati sperimentali non autorizzano una ipotesi che sul principio di questi studi si presentava abbastanza seducente; quella cioè di ammettere che derivino tutti da addizione più o meno spinta di ac. tartrico a un unico nucleo molibdico, $(MoO_3)_6$, e corrispondano quindi alla formula generale $(MoO_3)_6$, $nC_4H_6O_6$, dove n sarebbe rispettivamente uguale a 2, o 4, o 6. In tale ipotesi difatti la polimerizzazione dell'acido monomolibdotartrico avrebbe dovuto apparire assai maggiore degli altri, e quella del bimolibdo superiore a quella dell'ac. trimolibdotartrico, mentre è proprio l'opposto che ha luogo. Occorre dunque piuttosto considerare gli acidi superiori come derivanti, per addizione di MoO_3, dal primo termine, $C_4H_6O_6$, MoO_3, e che questo abbia tendenza a polimerizzarsi (soprattutto allo stato di ione e in soluzione non troppo diluita), tendenza che esso trasmette anche ai suoi prodotti di addizione. Per questi potrebbe anche considerarsi la possibilità che l'acido molibdico non vi si addizioni come molecola semplice, ma polimera, e cioè $2nMoO_3$, ciò che spiegherebbe come

essi abbiano un grado di polimerizzazione più elevato del complesso molibdotatrico, (il loro peso molecolare vero essendo rispettivamente $2nMoO_3$, $2nMoO_3C_4H_6O_6$, e $2nMoO_3$, $nC_4H_6O_6MoO_3$); ma sono semplici ipotesi, su cui si potrà decidere solo quando si conoscerà con precisione la costituzione di questi acidi, e su le quali i soli metodi chimico-fisici non potrebbero facilmente dare risposta definitiva.

Acido molibdico e tartrato sodico.

Per questo sistema si fecero le seguenti misure crioscopiche.

A 24,88 cc. di acqua distillata si aggiunsero i seguenti cc. di tartrato bisodico 0,504 molare, corrispondenti rispettivamente a Mp moli ponderali.

TABELLA III.

cc. aggiunti	Mp	t	Mc	i
2	1,008	0,178	2,59	2,57
4	2,016	0,326	5,09	2,52

Queste misure furon fatte per avere dei termini di confronto coi miscugli con acido molibdico, di cui più sotto, e i loro risultati sono quali possono attendersi da un sale 2 × 1-valente, normalmente ionizzato, poichè se ne deduce un grado di ionizzazione del 78 % e 76 % per le conc. molari rispettive di 0,0375 e 0,0698. Altre misure che si fecero in soluzione più concentrata sono le seguenti, che serviranno per confronto colle crioscopie del monomolibdotartrato sodico.

TABELLA IV.

Molarità	t	Molarità criosc.	i	α
0,336	1,373	0,742	2,20	60 %
0,504	1,980	1,070	2,12	56 %

A 24,88 cc. di ac. molibdico contenenti 2,74 moli di MoO_3 si sono aggiunti i seguenti cc. di tartrato bisodico 0,504 molare corrispondenti a Mp moli ponderali.

TABELLA V.

cc. aggiunti	Mp	t	Mc
—	—	0,037	0,49
1	0,504	0,087	1,22
2	1,008	0,128	1,87
3	1,512	0,136	2.05
4	2,016	0,132	2,06
5	2,520	0,131	2,12

Da questi numeri risulta anzitutto per l'acido molibdico un i 0,179 (riferito alla molecola MoO_3), d'accordo con quanto si trovò altrove (1) e vedremo confermato anche nel seguito di questo lavoro (2). Per quanto poi concerne gli altri miscugli, noi vediamo che le prime aggiunte di tartrato sodico determinano un aumento relativamente considerevole nel numero di molecole riconoscibili crioscopicamente, aumento che va poi sempre diminuendo fino a ridursi praticamente a nulla per le ultime aggiunte. Poichè una simile variazione non può in alcun modo attribuirsi ad un composto unico, p. es., molibdotartrato sodico $Na_2C_4H_4O_6MoO_3$, che si formi sin dal principio in quantità crescente, ma la cui jonizzazione vada progressivamente retrocedendo col crescere della concentrazione, è inevitabile ammettere che a seconda delle proporzioni relative dei due componenti si formino vari composti, di grado di ionizzazione e probabilmente anche di complessità molecolare diversa. Quali siano questi composti può arguirsi, con un grado più o meno elevato di probabilità, da quanto si conosce già sugli equilibri fra ac. molibdico e tartrati in seguito agli studi nostri e di altri. Sopratutto semplici si presentano i rapporti per l'ultimo miscuglio. dove i due componenti si trovano in proporzioni quasi equimolecolari, dove quindi si può affermare con sicurezza che esiste pressochè esclusivamente il monomolibdotartrato. Di esso noi vediamo che si sitrova crioscopicamente un numero di moli anche minore (cioè l'80 %) di quello che si calcola dalla formula $Na_2C_4H_4O_6MoO_3$.

Il risultato è singolare, ma è confermato dai numeri ottenuti

(1) Gaz. Chim., 40, 2, 1910, 66.
(2) Tabelle VII, VIII, X, XIV. XXI.

da un altro sperimentatore, il Quinet, in studi intrapresi con altro scopo [1].

Questi ha infatti determinato i punti di congelamento di miscugli della composizione $C_4H_6O_6 + n/24Na_2MoO_4$, dove l'ac. tartarico era in ogni caso 0,1667 molare, e da essi si calcola, colla solita nostra formula, le seguenti molarità crioscopiche.

n	molarità trovata	molarità interpolata
0	0,1785	—
1	0,1840	0,1804
2	0,1880	0.1824
4	0,1914	0,1863
6	0,1946	0,1902
8	0,1980	0,1942
10	0,2000	0 1981
12	0,2020	—
14	0,1927	0,1848
16	0,1654	0.1673
18	0,1470	0,1498
20	0,1308	0,1323
22	0.1135	0,1148
24	0,0973	—
26	0,1214	0,1333
28	0,1676	0,1693
30	0,2054	—

Le « molarità interpolate » sono quelle che si calcolano secondo la regola di miscuglio dalle molarità corrispondenti a n = 0; 12; 24; 30 (e cioè rispettivamente $C_4H_6O_6$; $(NaC_4H_5O_6)_2MoO_3$; $Na_2C_4H_4O_6 . MoO_3$; $Na_2C_4H_4O_6 . MoO_3 + {}^1/_4 Na_2MoO_4$), e sebbene non concordino interamente colle trovate (nè lo potrebbero, perchè la interpolazione lineare trascura necessariamente le variazioni nel grado di ionizzazione, che pur non devono mancare) sono loro così vicine da controllare. indirettamente, la esattezza delle misure, e quindi la attendibilità dei risultati.

Dai numeri del Quinet si deduce allora pel molibdotartrato sodico un i di $\frac{0,0973}{0,1667} = 0,58$ e cioè anche inferiore al nostro, ciò che

[1] Comptes Rendus, 147, 1908, 204.

del resto può spiegarsi colla maggiore concentrazione della sua soluzione. E notiamo che invece pel molibdobitartrato, $(NaC_4H_5O_6)_2.MoO_3$ si calcola $i = \frac{0,2020}{0,0888} = 2,30$, cioè un valore quale può normalmente attendersi da un sale 2×1 — valente. L'anomalia sussiste dunque, ed è per di più limitata al solo molibdotartrato.

Recentemente si è pure determinata la conducibilità di questo sale per due concentrazioni poco diverse da quelle crioscopiche. Eccone i risultati [1].

I valori furon ridotti a 25° col coeff. di temp. 2 %.

Molarità = 0.100 ; t = 25,°4 ; K = 0,008451 ; Λ mol. (a 25°) = 83,8.
» 0,200 ; » 25,° 0 ; K = 0,01419 : « = 70,9.

Il risalire da questi numeri alla ionizzazione è assai più dubbio che nel caso dell'acido libero, perchè, oltre alle incertezze che sempre accompagnano l'appplicazione della formula di Arrhenius $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ nelle soluzioni non diluite, vi è anche la difficoltà nell'apprezzare la mobilità degli anioni presenti, i quali, secondo quanto si è visto, non sarebbero gli stessi esistenti nelle soluzioni diluite, ma loro polimeri. Se tuttavia ammettiamo per la conducibilità degli ioni di questo sale il valore che si deduce, per soluzioni infinitamente diluite, dalle misure del Grossmann [2] e cioè 221 in conducibilità molare, si può sperare di non allontanarsi troppo dalla verità.

Si ha così, riferendoci allo schema II, cioè: $Na_2C_4H_4O_6.MoO_3 = C_4H_4O_6MoO_3'' + 2Na^{\cdot}$,

Soluzione 0,100 molare ; $\alpha = \frac{83,8}{221} = 37,9$ %, Na joni per mole = 0,76

» 0.200 » ; $\alpha = \frac{70,9}{221} = 32,1$ % Na joni per mole = 0,64

La quantità di Na-joni, come si vede, è assai elevata, e tale da obbligare a ammettere una polimerizzazione assai spinta, sia per le molecole neutre che per gli anioni. Se si ammette una ionizzazione secondo lo schema I, e cioè $Na_2C_4H_4O_6.MoO_3 = NaC_4H_5O_6,MoO'_3 + Na'$, è facile riconoscere che si può avere una polimerizzazione minore, o anche limitata ai soli anioni, come appunto si era accennato a proposito dell'acido libero. Ma non staremo a riportare i calcoli relativi

[1] Misure eseguite da A. M.
[2] Z. anorg. Ch., 41, 55.

perchè la incertezza delle premesse, che là si era constatata, qua è anche maggiore. Ci limiteremo invece a constatare che dall'assieme delle misure crioscopiche ed elettrolitiche risulta per questi molibdotartrati una polimerizzazione molto forte.

Tutte le considerazioni sin qui esposte valgono per l'ultimo miscuglio della tabella V che corrisponde all'incirca per composizione, come si è visto, al monomolibdotartrato sodico. I risultati crioscopici dei miscugli che lo precedono possono interpretarsi sulla base di tali considerazioni, e dei risultati ottenuti a proposito dell'acido molibdotartrico libero, qualora si tengano presenti le conclusioni a cui siamo giunti in un lavoro precedente (1) studiando polarimetricamente l'azione dell'acido molibdico sui tartrati alcalini. Là si è trovato infatti che le prime porzioni d'acido molibdico dànno luogo alla formazione di molibdotartrato sodico, le ulteriori, se in piccola quantità, alla formazione parziale di bimolibdotartrato, ma in quantità maggiore sembrano spostare una parte dell'acido molibdotartrico con formazione di molibdato sodico (probabilmente, un sale acido).

Nel caso perciò in cui, come nelle misure crioscopiche, si proceda inversamente aggiungendo all'acido molibdico quantità crescenti di tartrato sodico, le prime molecole di questo daranno origine in parte a molibdotartrato sodico, polimerizzato, e in parte ad acido molibdotartrico, a molecola semplice (v. sopra), e molibdato sodico ionizzato, mentre colle ulteriori aggiunte di tartrato sodico aumenterà sempre più la quantità di molibdotartrato sodico a spese degli altri due. Si comprende perciò come le prime aggiunte debbano determinare un aumento relativamente grande nella quantità di molecole riconoscibili crioscopicamente, e le successive uno molto minore. E ciò concorda qualitativamente col risultato, a prima vista assai strano, delle misure crioscopiche, mentre a verificare fino a che punto esista anche una concordanza quantitativa non può pensarsi, per il fatto che non conosciamo abbastanza sui complessi equilibri che hanno luogo in soluzione.

Acido molibdico e acido malico.

Si è poi esaminato crioscopicamente i miscugli di acido molibdico con acido malico, ed eccone anzitutto i risultati sperimentali.

(1) G. chim., *43*. 2, 1913, 44.

A 29,76 cc. di aq. si aggiunsero i seguenti cc. di ac. malico 0,4011N, corrispondenti rispettivamente a Mp moli.

TABELLA VI

Cc. aggiunti	Mp	t	Mc	i
4,98	0,998	0,057	1,06	1,06
9,96	1,996	0,106	2,28	1,14
14,94	2,994	0,139	3,36	1,12

A 29,76 cc. di ac. molibdico 0,4343N, contenenti quindi 6,46 moli di MoO_3 si aggiunsero i seguenti cc. dello stesso ac. malico, corrispondenti a Mp moli ponderali.

TABELLA VII

Cc. aggiunti	Mp	t	Mc
—	—	0.065	1,05
4,98	0.998	0,119	2,23
9,96	1,996	0,165	3,54
14,94	2,994	0,196	4,74

A 30,0 cc. di ac. molibdico 0,3667N, pari a 5,50 moli di MoO_3, si aggiunsero i seguenti cc. di ac. malico 1,044 N, corrispondenti a Mp moli ponderali [1].

TABELLA VIII

Cc. aggiunti	Mp	t	Mc
—	—	0,055	0,89
5.26	2,75	0,231	4,40
7,02	3,66	0,271	5,42
8,77	4,58	0,307	6,43
10.53	5.50	0,336	7,38

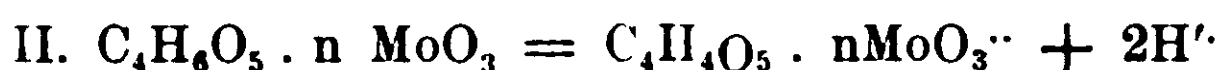
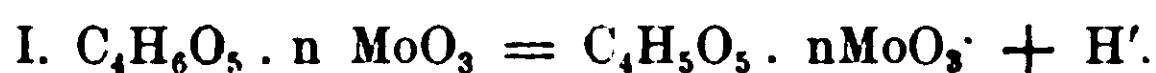
Le crioscopie dell'acido malico sono state eseguite soprattutto per controllare la concentrazione della sua soluzione, che si era dedotta per titolazioni acidimetriche di un prodotto di Kahlbaum.

I risultati sono perfettamente normali e danno un i appena superiore all'unità, come era da attendersi per la debole ionizzazione dell'acido malico. (Il valore troppo basso di i del primo miscuglio si spiegherebbe con un piccolo errore di osservazione).

[1] Misura eseguita recentemente da A. M.

Per quanto concerne i miscugli con acido molibdico, sono da considerare anzitutto il primo e il quarto della tabella VIII, che corrispondono alle proporzioni $C_4H_6O_52MoO_3$ e $C_4H_6O_5MoO_3$, cioè a due complessi la cui esistenza risulta dai lavori precedenti di Itzig e nostri [1]. Per essi si deduce rispettivamente i = 1,60, i = 1,34 e ciò parla a favore di una ionizzazione abbastanza spinta, per la quale, a seconda che si ammette, come i due casi limiti, che nella soluzione abbia luogo esclusivamente l'equilibrio I o II

$$\text{I. } C_4H_6O_5 . n\, MoO_3 = C_4H_5O_5 . nMoO_3' + H'.$$

$$\text{II. } C_4H_6O_5 . n\, MoO_3 = C_4H_4O_5 . nMoO_3'' + 2H'$$

si calcola rispettivamente gli α

	I.	II.
Ac. monomolibdomalico	34 %	17 %
Ac. bimolibdomalico	60 %	30 %.

Questi calcoli si basano sulla premessa che tanto le molecole neutre come gli anioni siano a peso molecolare semplice, onde per controllo si sono eseguite anche alcune misure di conducibilità, a concentrazioni vicine a quelle delle soluzioni crioscopiche [2].

TABELLA IX

Concentr. molare	t	k	Λ molare	Λ a 25°
$MoO_3 \times 0,075$	25°,4	0,06687	89,2	88,7
$C_4H_6O_5 \times 0,100$	25°,6	0,002226	22,2	20,7
$C_4H_6O_5, MoO_3 \times 0,143$	25°,7	0,03094	216,4	214,5
$C_4H_6O_5,2MoO_3 \times 0,08035$	25°,9	0,02506	310,8	308

La riduzione a 25° si è fatta, con approssimazione sufficiente pel nostro scopo, mediante il coefficiente medio di temperatura per gli acidi di 1,25 %.

Le conducibilità dell'acido malico e molibdico furon soprattutto eseguite a titolo di controllo, e concordano sufficientemente coi dati della letteratura. Così per l'acido malico dalla costante di ionizzazione $k = 3,95.10^{-4}$ e dalla condudibilità limite $\Lambda = 374$ si calcola 23,5, mentre nel caso dell'acido molibdico abbiano i dati di Rosenheim [3] $\Lambda = 98,3$ per la molarità 0,0604 e di Rimbach e Neizert [4] $\Lambda = 82,0$ per la molarità 0,0803.

(1) Gazz. chim., 43, 2, 1913, 47.
(2) Misure eseguite recentemente. A. M.
(3) Z. anorg. Chem., 34, 1903,432.
(4) Z. anorg. Chem., 52, 1907. 399.

Per quanto concerne gli acidi molibdomalici, i valori abbastanza elevati delle loro conducibilità confermano qualitativamente le conclusioni crioscopiche: per un calcolo quantitativo del grado di ionizzazione è necessaria la conoscenza delle loro conducibilità limiti, le quali, tenendo conto dell'influenza preponderante dovuta all'H-jone, possono con sufficiente approssimazione ottenersi qualora, per analogia con alcuni dati già noti, e cioè:

$$\frac{1}{2}C_4H_4O_5^{\cdot\cdot} = 62{,}6;\ C_4H_4O_5 = 34;\ \frac{1}{2}C_4H_4O_5,\ MoO_3^{\cdot\cdot} = 60,$$

si attribuiscano ai vari anioni possibili le mobilità seguenti:

$$C_4H_5O_5MoO_3^{\cdot} = 32;\ \frac{1}{2}C_4H_4O_5.2MoO_3^{\cdot\cdot} = 50;\ C_4H_5O_5.MoO_3^{\cdot} = 28,$$

mentre per la mobilità dell'H-jone si manterrà il valore corrente 340. Per tal modo si calcola, a seconda che al solito ci riferiamo al caso limite I o al II (v. pag. 131) i seguenti gradi di ionizzazione:

	I.	II.
Ac. monomolibdomalico	$\alpha = \frac{214}{372} = 57{,}5\ \%$	$\alpha = \frac{214}{800} = 26{,}8\ \%$
Ac. bimolibdomalico	$\alpha = \frac{308}{368} = 83{,}9$	$\alpha = \frac{308}{760} = 39{,}5$

Da essi si dednce poi per l'acido monomolibdomalico un i di 1,575 o 1,536 e per il bimolibdomalico fra 1,839 e 1,79, valori che sono abbastanza poco differenti perchè se ne possa prendere senza altro la media, la quale avrà tanto più probabilità, di corrispondere ai rapporti effettivi in quanto, secondo ogni probabilità. la ionizzazione non avviene esclusivamente nè secondo lo schema I nè secondo il II, ma contemporaneamente secondo i due. se anche in proporzioni diverse. Se allora confrontiamo questi i elettrolitici, e cioè 1,55 pel monomolibdoacido, e 1,81 pel bimolibdoacido, con i crioscopici (1,34 e 1,60 rispettivamente) si vede che questi ultimi risultano inferiori, e precisamente, se dall'i crioscopico togliamo la quantità di idrogenoioni che risulta dalle misure elettrolitiche, e cioè 0,55 e 0,81 rispettivamente, si trova che per ogni mole ponderale fra anioni e molecole neutre se ne ritrova crioscopicamente solo 0,79. sia nel caso dell'acido monomolibdo —, che del bimolidomalico. La differenza è un pò troppo forte per poterla attribuire solo ad errori di osservazione o alla inesattezza delle leggi delle soluzioni diluite, onde occorre ammettere che vi sia una certa polimerizzazione. la quale, in base a considerazioni analoghe a quelle esposte

nel caso dell'acido molibdotartrico (v. pag. 120) può dedursi che deve interessare soltanto gli ioni, ovvero soltanto le molecole neutre. Di questo risultato qualitativo ci contenteremo, senza tentare calcoli quantitativi, i quali, per essere attendibili, richiederebbero la conoscenza esatta dello schema secondo cui l'acido è ionizzato nelle diluizioni in questione, mentre, se si volesse supplirvi con ipotesi, è facile riconoscere che, a seconda delle ammissioni fatte, si potrebbe dedurne quel grado di polimerizzazione (per gli anioni o per le molecole neutre) che meglio ci paresse. Ad ogni modo da un confronto coi dati a pag. 121 si può concludere che la polimerizzazione degli acidi molibdomalici è minore di quella dei molibotartrici.

Sui risultati crioscopici dei miscugli intermedi della tabella VIII, e su quelli della tabella VII, non è il il caso di diffondersi molto. Per extrapolazione lineare dell'ultimo risultato della tabella VII si calcola che per le proporzioni 3,23 $C_4H_6O_5$: 6,46MoO_3, cioè per l'acido bimolibdomalico, si dovrebbe avere un i di 1,55, valore che concorda bene con quello dedotto dalle misure più recenti, cioè 1,60. Per quanto concerne tutti gli altri miscugli, il numero di moli ritrovato crioscopicamente è in ogni caso un poco inferiore a quello che si calcolerebbe secondo la regola di società dalle crioscopie degli acidi molibdico, bimolibdo- e monomolibdomalico, e questo può spiegarsi con una retrocessione della ionizzazione nelle soluzioni miste.

Acido molibdico e malati alcalini.

Sul comportamento crioscopico dei miscugli di acido molibdico e malati alcalini danno luce le seguenti tabelle.

A 30,0 cc. di ac. molibdico 0,4343N, contenenti cioè 6,52 moli di MoO_3, si aggiunsero i seguenti cc. di malato bipotassico 1,473 N, corrispondenti a Mp moli ponderali.

TABELLA X.

Cc. aggiunti	Mp	t	Mc
—	—	0,066	1,07
2,7	1,99	0,207	3,66
5,4	3,98	0,391	7,48
8,1	5,97	0,562	11,58

Per confronto, si determinarono i punti di congelamento del malato potassico solo, aggiungendo a 29,76 cc. di aq. i seguenti cc. del malato di cui sopra, corrispondenti a Mp moli ponderali.

TABELLA X bis.

Cc. aggiunti	Mp	t	Me	i
2,7	1,99	0,334	5,85	2,94
5,4	3.98	0,577	10,99	2,76
8,1	5,97	0,811	16,60	2,78

Una soluzione di monomolibdomalato sodico $Na_2C_4H_4O_5,MoO_3$ (da ac. malico e molibdato Kahlbaum), fu esaminata sotto le seguenti concentrazioni molari Mp [1].

TABELLA XI.

Mp	t	Mc	i
0,100	0.338	0,183	1,83
0,200	0,627	0,338	1,69

Una soluzione di bimolibdomalato sodico, $Na_2C_4H_4O_5, 2MoO_3$, ottenuta per aggiunta di acido malico a una soluzione di acido molibdico giallo nel molibdato sodico Kahlbaum, nelle proporzioni volute, fu esaminata sotto le seguenti concentrazioni [2].

TABELA XII.

Mp	t	Mc	i
0,1244	0,425	0,229	1.84
0.2489	0 824	0.445	1,79
0,4978	1,636	0,884	1,78

Del monomolibdomalato sodico fu pure determinata la conducibilità, sia per potere confrontare l'i crioscopico coll'elettrolitico, sia anche per porre meglio in chiaro le differenze col corrispondente composto tartrico. Eccone i risultati [3]

molarità = 0,100; t = 24°,2; K = 0,01092: Λ mol. a 25° = 110,7
» = 0,200 = 24°,6; K = [illegible]881; » » = 98,0.

[1] Misura eseguita recentemente. A. M.
[2] Misura eseguita recentemente A. M.
[3] Misura eseguita recentemente. A. M.

I risultati della tabella X servono più che altro a darci un'idea generale del comportamento crioscopico dei molibdomalati potassici. Per interpolazione lineare tra i miscugli 1° e 2° deduciamo che al miscuglio $3,46C_4H_4O_5K_2+6,52MoO_3$ (cioè al bimolibdomalato potassico) dovrebbe competere un i di 1,88, mentre per l'ultimo miscuglio, che dal punto di vista stechiometrico deve constare di 5,43 moli di monomolibdomalato potassico, e di 0,54 di bimolibdomalato, si calcola un i crioscopico medio di 1,94.

Queste conclusioni sono confermate dalle misure recenti sui sali sodici riportate nelle tabelle XI e XII per i quali si calcolano gli i crioscopici già segnati nelle dette tabelle. I valori appariscono abbastanza bassi, qualora si pongano a confronto con quelli che mostrano per lo più i sali alcalini di anioni bivalenti, e lo stesso malato potassico, come risulta dalla tabella X bis, onde per avere altri elementi di giudizio furon determinate le conducibilità sopra riportate. Per dedurre da queste le concentrazioni ioniche occorrerebbe naturalmente conoscere le mobilità degli ioni che esistono nella data soluzione, e questi, nel nostro caso, devono essere almeno in parte diversi da quelli che esistono nelle soluzioni diluite, che sono state misurate dal Grossmann (1), e un po' diversa in ogni caso deve esserne la mobilità. Ma in via di prima approssimazione si può accettare senz'altro la mobilità limite dal detto Autore trovata pel monomolibdomalato, e cioè 523, deducendo così le seguenti cifre:

$$\text{Molarità } 0.100 \quad \alpha = \frac{10,7}{223} = 49,6\% \qquad i = 1,99$$

$$\text{»} \quad 0,200 \quad \alpha = \frac{98}{224} = 43,9\% \qquad i = 1,88$$

Come si vede, gli i elettrolitici sono abbastanza superiori ai crioscopici e la differenza non è tale che possa semplicemente spiegarsi dalla approssimazione delle ammissioni fatte nel calcolo dei valori elettrolitici, onde anche qui, come nel caso degli acidi liberi, occorre ammettere che intervenga una certa polimerizzazione da parte delle molecole neutre o degli ioni. Conclusioni più precise non si possono trarre (anche se può genericamente ritenersi come verosimile che la polimerizzazione deve essere un fenomeno che ha luogo fra ioni e molecole neutre, e che si manifesta perciò prevalente-

(1) Zeit. Anorg. Ch., *41*, 55.

mente nelle concentrazioni intermedie, come già si accennò a pag. 121), perchè per discendere a calcoli quantitativi occorrerebbe precisare le varie grandezze per le quali ci siamo contentati di ammettere valori approssimati, ed in questo, allo stato attuale delle nostre conoscenze, resterebbe aperto un troppo largo campo all'arbitrio.

Non è tuttavia inutile far rilevare come i semplici dati sperimentali mostrino chiaramente che il molibdomalato sodico è assai meno polimerizzato del corrispondente molibdotartrato: si confrontino infatti i numeri soprariportati con quelli corrispondenti a pag. 126.

Acido molibdico e acido chinico.

Sui miscugli di acido chinico e molibdico si sono compiute queste determinazioni crioscopiche.

A 29,76 cc. di acqua si aggiunsero i seguenti cc. di ac. chinico 0,4465N, pari a Mp moli ponderali.

TABELLA XIII

Cc. aggiunti	Mp	t	Mc.	i
6	2,68	0,112	2,16	0.806
12,2	5,44	0,244	5,53	1,01
16,2	7,23	0,311	7,72	1,07

A 39,86 cc. di ac. molibdico 0,3615N, contenente quindi 7,20 moli di MoO_3, si aggiunsero i seguenti cc. dello stesso ac. chinico, corrispondenti a Mp moli ponderali.

TABELLA XIV.

Cc. aggiunti	Mp	t	Me	i
—	—	0,056	4,20	
10	4,46	0,215	5,78	
20	8,93	0,336	10,86	

A 28,76 cc. di ac. molibdico 0,3667N, contenente 4,18 moli di MoO_3, si aggiunsero i seguenti cc. di ac. chinico 1,395N, corrispondenti a Mp moli ponderali: (l'i è riferito all'acido chinico).

TABELLA XV

Cc. aggiunti	Mp	t	Mc	i
3	4.18	0,294	5,05	1,208
6	8,36	0,554	10,26	1,227

Lo ultima soluzione, che era per tal modo 0,120 molare rispetto all'acido $(C_7H_{12}O_6)_2$, MoO_3 fu diluita al doppio, poi al quadruplo, determinandone ogni volta il punto di congelamento con questi risultati (l'i è riferito qui all'ac. complesso).

TABELLA XVI

Mp.	t	Mc	i
0,120 (soluz. iniziale)	0,554	0,2994	2,45
0,060	0,287	0,155	2,58
0.030	0.150	0,081	2,70

Infine si sono fatte le seguenti misure di conducibilità [1].

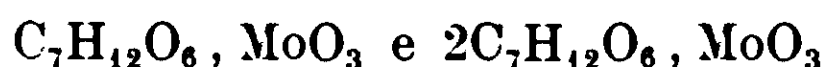
TABELLA XVII

Concentrazione	temp.	k	Λ molare a 25°
0,2292 $C_7H_{12}O_6$	26°,3	0,002940	12,6
0,1632 $(C_7H_{12}O_6,MoO_3)$	25°,2	0,03192	195
0,1448 $(2C_7H_{12}O_6,MoO_3)$	25°,5	0,05148	355

Le concentrazioni, al solito, sono espresse in frazioni della grammo-formula per litro, a cui pure si riferisce la conducibilità « molare », mentre la riduzione a 25° è fatta col solito coefficiente medio di temperatura di 1,25%.

Le misure crioscopiche sull'acido chinico solo furono eseguite, al solito, a scopo soprattutto di controllo e han dato risultati perfettamente normali, poichè l'acido chinico, essendo debole, deve dare un i appena superiore ad 1. (Il valore anormalmente basso della prima misura, cioè i = 0,806, deve verosimilmente attribuirsi a un errore sperimentale).

Per quanto concerne i miscugli con acido molibdico, se noi consideriamo anzitutto quelli corrispondenti alle proporzioni

$$C_7H_{12}O_6\,,\,MoO_3 \text{ e } 2C_7H_{12}O_6\,,\,MoO_3$$

(tabella XV) gli i che se ne calcolano, e che sono quivi riportati, concordano bene coi risultati, ottenuti assai prima, della tabella XIV, ciò che è una riprova della esattezza di tutti quanti.

Difatti il primo miscuglio della tabella XIV, (cioè 7,20 MoO_3 + + 4,46 $C_7H_{12}O_6$) che dal punto di vista stechiometrico può conside-

[1] Queste, e le determinazioni crioscopiche sugli ultimi miscugli, si sono eseguite recentemente. A. M.

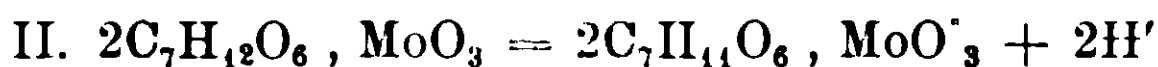
rarsi come un miscuglio di 4,46 $C_7H_{12}O_6$, MoO_3 + 2,74 MoO_3, qualora si attribuiscano ai due acidi gli i rispettivi di 1,21 e 1/6,3 (come risultano dalle misure recenti), ci dà un totale di moli crioscopiche di 5,40 + 0,43 = 5,83, contro 5,68 trovato, e il secondo, considerato come un miscuglio di 5,48 $C_7H_{12}O_6$, MoO_3 + 1,72($2C_7H_{12}O_6$, MoO_3), ci dà, cogli i di 1,21 e 1,22 rispettivamente, un numero di moli crioscopiche uguale a 6,63 + 4,20 = 10,83, contro 10,70 trovato.

Queste constatazioni non sono superflue, perchè i risultati delle misure elettrolitiche portano invece a conclusioni assai diverse.

Anche da essi, difatti, può calcolarsi con sufficiente approssimazione il grado di dissociazione degli acidi che si suppongono presenti nella soluzione, allo stesso modo come si è fatto per i miscugli malici.

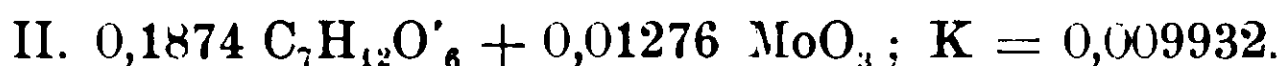
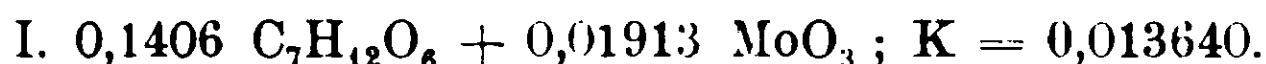
Per criteri di analogia, si può attribuire infatti all'anione $C_7H_4O_6$, MoO'_3 una mobilità di circa 27, e quindi, attribuendo 340 all'H-jone, risulta una conducibilità limite di 367 per l'acido, mentre all'anione dell'acido $2C_7H_{12}O_6$, MoO_3 a seconda che si ammette una ionizzazione secondo lo schema I o II:

$$\text{I.}\quad 2C_7H_{12}O_6\,,\ MoO_3 = C_{14}H_{23}O_{12}\,,\ MoO'_3 + H'\ ;$$

$$\text{II.}\quad 2C_7H_{12}O_6\,,\ MoO_3 = 2C_7H_{11}O_6\,,\ MoO''_3 + 2H'$$

si può attribuire una mobilità di circa 22 o 40. Da questi valori si deduce, per l'acido $C_7H_{12}O_6$, MoO_3, $\alpha = \frac{195}{367} = 53\ \%$, per l'acido $2C_7H_{12}O_6$, MoO_3 $\alpha = \frac{355}{362} = 98\ \%$ ovvero $\alpha = \frac{355}{760} = 47\ \%$, ciò che porta a un i rispettivo di 1,53 e di 1,98 ovvero 1,94, valori di cui la media, 1,96, per ragioni già esposte (v. pag. 119) può considerarsi come la più approssimata al vero.

Di fronte a questi risultati, si presenta interessante un confronto dei miei numeri con quelli che sono stati ottenuti, lavorando in altra direzione, da Rimbach e Neizert [1]. Questi autori, studiando se l'acido chinico ed il molibdico seguono le leggi della isoidria, han determinato la conducibilità di miscugli dei due acidi, e ricalcolando i loro dati si trova pei due miscugli sottosegnati (i coefficienti numerici indicano le gr. molecole per litro) le conducibilità seguenti [2]:

I. 0,1406 $C_7H_{12}O_6$ + 0,01913 MoO_3 ; K = 0,013640.

II. 0,1874 $C_7H_{12}O'_6$ + 0,01276 MoO_3 ; K = 0,009932.

[1] Zeit. anorg. Ch., 52, 1907, 401.

[2] Questi miscugli sono 1(a) + 1(b) e 2(a) + 1(b) della tabella l. c.

I valori notevolmente elevati della conducibilità specifica mostrano subito che si ha che fare con concentrazioni di H joni assai forti, molto superiori a quelle che potrebbe dare l'acido chinico solo, e allora, profittando del fatto che gli acidi deboli, come il chinico, seguono la legge di massa, si può sulla base di questa calcolare con sufficiente approssimazione quale è la quantità di H-joni che proviene dall'acido chinico e quindi la conducibilità dell'acido $2C_7H_{12}O_6, MoO_3$ nella soluzione mista (la quale, trattandosi di un acido assai più forte del chinico, sarà quasi uguale a quella che mostrerebbe in soluzione pura).

Il primo miscuglio può considerarsi composto di

$$0{,}01913\ (2C_7H_{12}O_6\ ,\ MoO_3) + 0{,}1023\ C_7H_{12}O_6 :$$

attribuendo ad ambedue gli acidi presenti una conducibilità limite di 380 si deduce per la concentrazione totale degli H-joni il valore $\frac{0{,}01364}{0{,}380} = 0{,}03590$, e in presenza di questa quantità di H-joni la concentrazione Ch dei chinato-joni è data, secondo la formula approssimata: (Ch)(H) = 0,00028 (HChin) (dove HChin = 0,1023), da Ch = 0,0010.

Questa è in pari tempo la quantità di H-joni provenienti dall'acido chinico, e poichè la conducibilità limite dell'acido chinico è circa 367 se ne deduce che la conducibilità dovuta ai suoi joni è $0{,}001 \times 0{,}367 = 0{,}000367$.

Per l'acido complesso resta dunque 0,01364 — 0,00037 = 0,01327, da cui, supponendo che la jonizzazione abbia luogo secondo lo schema II (V. sopra), e attribuendo all'acido una conducibilità limite equivalente di 340 + 40 ne deduciamo per gli joni una concentrazione equivalente di $\frac{0{,}01327}{0{,}380} = 0{,}03492$, ciò che dà 0,01746 moli jonizzate. Poichè la loro quantità totale è 0,01913, se ne deduce un grado di dissociazione di $\frac{0{,}01746}{0{,}01913} = 91{,}3\ \%$, e quindi i = 1,91.

Questo calcolo dà per la jonizzazione un valore massimo, poichè si è ammesso che la parte spettante al chinico nella conducibilità totale sia fortemente ridotta nella misura che vuole la legge di massa. Se invece riteniamo che questa riduzione non valga, tenendo conto degli studi di Rudorf [1], potremo ottenere un valore minimo

[1] Z. phys. Ch., 43, 1903, 257.

se ammettiamo invece che l'acido chinico aumenti colla sua presenza la conducibilità del miscuglio come aumenterebbe quella dell'acqua pura, e cioè secondo le formule semplici di Arrhenius-Ostwald. Queste ci danno per una concentrazione totale di 0,102 acido chinico, una conducibilità di 0,001961, la quale, detratta dalla totale di 0,01364 dà una conducibilità di 0,01168 come dovuta al complesso, ciò che porta, coi valori sopra ammessi, a 0,01537 moli jonizzate, ad $\alpha = 80,3$, e ad $i = 2,60$.

Analogamente il secondo miscuglio può considerarsi composto di 0,01276 moli di $2C_7H_{12}O_6$, MoO_3 e 0,1619 di $C_7H_{12}O_6$. Dalla conducibilità si deduce, con gli stessi numeri di sopra, una concentrazione di H-joni di 0,02614, in presenza dei quali gli anioni provenienti dall'acido chinico si calcolano in base alla legge di massa a 0,001734, a cui corrisponde una conducibità di 0,000636. Resta così per l'acido complesso 0,09296, a cui corrisponde una concentrazione di

$$\frac{0,09296}{0,760} = 0,01223$$

moli jonizzate, cioè, il 95,8 % della quantità totale, quindi $i = 2,92$, cifra massima.

Per avere anche qui la cifra minima si ammette che l'acido chinico abbia nel miscuglio la stessa conducibilità come in soluzione pura, cioè 0,002502, con che resta 0,007430 per l'acido complesso, corrispondente a 0,009775 molecole jonizzate, cioè il 77 % del totale. E dunque $i = 2,54$.

Come si vede, i numeri di Rimbach e Neizert confermano qualitativamente i miei, nel senso che mostrano che l'acido molibdochinico di Schneider possiede una conducibilità (e quindi, secondo la formula di Arrhenius, un grado di dissociazione) assai forte. L'i che si deduce da queste loro misure è assai più elevato di quello che si ricalcola dalle mie, e supera anzi i valori che si deducono dalle mie misure crioscopiche; ma è da notare che le diluizioni a cui hanno operato detti Autori sono circa dieci volte maggiori delle mie, onde i numeri non sono direttamente paragonabili.

Di fronte a questa ionizzazione, così forte, dell'acido $2C_7H_{12}O_6$, MoO_3 apparisce un poco strano che si mostri tanto meno ionizzato, sia elettroliticamente che crioscopicamente, l'altro acido $C_7H_{12}O_6$,MoO_3 a cui si è accennato nella nota precedente, e nel quale il carattere

elettronegativo dovrebbe anzi supporsi rinforzato dalla nuova addizione di MoO_3.

Sono stato così indotto a considerare la possibilità che il supposto acido non sia che un miscuglio di $2C_7H_{12}O_6,MoO_3$ e di MoO_3 e realmente i risultati delle misure riportate in questa nota possono interpretarsi anche in tale senso.

Così, ad es., considerando i risultati crioscopici, se ammettiamo che nei vari miscugli della tabella XIV e nel primo della XV esista solo $2C_7H_{12}O_6,MoO_3+MoO_3$ in proporzioni variabili, assegnando all'acido molibdico un i medio di 0,18 e all'acido complesso un i variabile colla diluizione, come risulta dalla tabella XVI, si hanno i seguenti risultati.

N° miscuglio	Composizione	Mc. teorico	Me. trov.
Tab. XIV, 1°	2,23(Hchin)$_2$,MoO_3+4,97 MoO_3	5,94+0,90= 6,84	5,78
» 2°	4,46 » +2,74 »	11,35+0,49=11,84	10,86
Tab. XV, 1°	2,09 » +2,09 »	5,35+0,38= 5,73	5,05

Che se invece, inversamente, posto constantemente i = 0,18 per l'acido molibdico, dal numero di moli trovate deduciamo quale sarebbe l'i dell'acido complesso, troviamo questi valori.

N° miscuglio	Molarità di $2C_7H_{12}O_6,MoO_3$	i ricalcolato
Tabella XIV, 1°	0,045	2,20
» 2°	0,075	2,32
Tabella XV, 1°	0,066	2,23

Risulta per tal modo che, ammettendo la esistenza di un solo acido complesso, i risultati crioscopici possono solo interpretarsi attribuendo all'i di questo acido in soluzione mista un valore notevolmente minore di quello constatato in soluzione pura. Questa cosa apparisce un pò inverosimile poichè un acido così fortemente ionizzato non dovrebbe risentire molto la influenza di altri H-joni estranei, ma purtuttavia non la si può escluder del tutto.

A favore dell'esistenza dell'acido $C_7H_{12}O_6,MoO_3$, si potrebbe invece addurre il fatto che, come si è visto (v. pag. 137), è possibile calcolare mediante la regola di miscuglio i punti di congelamento delle soluzioni intermedie da quelli osservati pei due miscugli nelle proporzioni 1 : 1, 1 : 2 ; ma il suo significato è alquanto ambiguo, perchè esso può interpretarsi tanto coll'ammissione di due acidi diversi, quanto coll'altra, che l'effetto dell'acido molibdico nel far retro-

cededere la ionizzazione dell'acido $2C_7H_{12}O_6,MoO_3$ è già approssimativamente scontato in uno dei due miscugli (e cioè $C_7H_{12}O_6+MoO_3$) su cui ci si è basati per calcolare addittivamente tutti gli altri. E difatti lo si è addotto sopra (v. pag. 138) solo a prova dell'esattezza delle misure sperimentali.

Neppure la conducibilità autorizza conclusioni sicure. Difatti se consideriamo il miscuglio $C_7H_{12}O_6+MoO_3$ della tabella XVII come composto di 1/2 $(2C_7H_{12}O_6,MoO_3+MoO_3)$, dai dati ivi riportati, tenendo conto delle concentrazioni un pò diverse dei componenti, se ne calcola approssimativamente una conducibilità di 1/2 (360+80) = 220 di fronte alla trovata 195. Questa differenza abbastanza forte si può spiegare nel modo più semplice colla formazione di un nuovo acido meno ionizzato, senza che d'altra parte sia impossibile farla rientrare nelle influenze isoidriche (1).

Per attaccare questa questione da altri punti di vista ho allora esaminato polarimetricamente l'effetto di aggiunte progressive di acido ossalico a un miscuglio di acido chinico e molibdico nelle proporzioni 1 : 1, cioè corrispondenti all'acido dubbio. L'acido ossalico forma col MoO_3, un complesso assai stabile, $C_2H_2O_4,MoO_3$, e perciò toglierà il MoO_3 ai complessi molibdochinici, passandosi così dal $C_7H_{12}O_6,MoO_3$, al $2C_7H_{12}O_6,MoO_3$, da questo poi al $C_7H_{12}O_6$ libero. Poichè la rotazione del secondo acido è maggiore del primo, dovrebbe aversi dunque una esaltazione iniziale del potere rotatorio che discenderebbe infine al limite di -44° spettante all'acido chinico libero. La concentrazione dell'acido chinico era costantemente 1.74$^0_0$v, lunghezza del tubo polarimetrico 2 dm, temperatura fra 21° e 22°.

TABELLA XVIII

Rapporto molecolare						[α]
1	$C_7H_{12}O_6$:	1	MoO_3 :	0.25	$C_2H_2O_4$	—57.4
1	»	1	»	0,50	»	—56,9
1	»	1	»	0,75	»	—50,2
1	»	1	»	1,0	»	—46,8
1	»	1	»	1,5	»	—45,9
1	»	1	»	2,0	»	—42,5

(1) Il dilemma si potrebbe risolvere con sole misure elettrolitiche dedeterminando se soluzioni di MoO_3 e di $2C_7H_{12}O_6,MoO_3$, isoidriche rispetto a un terzo acido, p. es. HCl, sono capaci o no di dare miscele isoidriche tra loro; ma me ne manca momentaneamente il materiale.

Come si vede, manca qualsiasi accenno a un massimo, e perciò i risultati qualitativi portano ad escludere la esistenza dell'acido $C_7H_{12}O_6.MoO_3$. Scendendo però ai valori quantitativi è singolare che la diminuzione di potere rotatorio si abbia sin dalle prime aggiunte, quando la quantità di acido ossalico è sicuramente insufficiente a decomporre l'acido $2C_7H_{12}O_6,MoO_3$ anche se si appropriasse due molecole di acido molibdico per formare il complesso $C_2H_2O_4$, $2MoO_3$ (che pure esiste, sebbene meno stabile dell'altro). La composizione del primo miscuglio difatti, corrisponde appunto alle proporzioni $4C_7H_{12}O_6+2MoO_3+C_2H_2O_4+2MoO_3$. Anzi, in vista di questa poca stabilità dell'acido bimolibdossalico, ci si dovrebbe piuttosto attendereche il potere rotatorio non variasse neanche pel secondo miscuglio, che è secondo le proporzioni $2C_7H_{12}O_6+MoO_3+C_2H_2O_4+MoO_3$.

Si sono fatte allora altre determinazioni polarimetriche, da cui è risultato che qualunque acido, anche se non forma complessi con l'acido molibdico, abbassa il potere rotatorio dell'acido $2C_7H_{12}O_6,MoO_3$. Ecco difatti le rotazioni osservate in presenza di acido cloridrico, a cui segue qualche misura a concentrazione diversa, o in presenza di un ecceso di acido molibdico oltre le proporzioni $C_7H_{12}O_6.MoO_3$. Sotto *c* è indicata la concentrazione °/₀ v. del $C_7H_{12}O_6$, a cui è pure riferito [α]. La temperatura oscillò fra 17° e 18°, e il tubo polarimetrico era di 2 dm.

TABELLA XIX.

Composizione	c	[α]
$2C_7H_{12}O_6,MoO_3$	0,863	— 67.2
»	1,714	— 65,9
» + 2HCl	0,879	— 61,7
» »	1,714	— 58,6
$2C_7H_{12}O_6 + 2MoO_3$	0,868	— 62,9
» + $3MoO_3$	0,857	— 60,0

Con questa constatazione le rotazioni in presenza di acido ossalico ricevono la loro spiegazione naturale. Le prime aggiunte di acido ossalico agiscono deprimendo per i loro idrogenojoni, mentre le successive hanno azione demolitrice,

Dal punto di vista della teoria degli ioni, l'azione dell'acido cloridrico sull'acido molibdochinico non può consistere che in una retrocessione della sua ionizzazione, la quale apparisce così molto

sensibile alla presenza degli H-joni, e per tal modo veniamo anche a spiegarci facilmente le variazioni del potere rotatorio dell'acido puro colla diluizione, già constatate nel precedente lavoro, e le variazioni della conducibilità e dell'i crioscopico colla diluizione o coll'aggiunta di MoO_3, come risulta dal lavoro presente.

È tuttavia da notare che se questa interpretazione va bene dal punto di vista qualitativo, non si può con ciò dire di esser giunti a una spiegazione sia pure approssimativamente quantitativa dei fenomeni. Così apparisce strano il valore elevatissimo della ionizzazione che risulta dalle mie misure crioscopiche e da quelle elettrolitiche del Rimbach, e non bene conciliabile con esso la forte influenza che su di essa esercitano gli acidi estranei o la diluizione. Dal punto di vista puramente matematico ciò si potrebbe interpretare ammettendo che la ionizzaziozione abbia luogo pressochè esclusivamente secondo lo schema II, in modo che la isoterma di equilibrio assumerebbe la forma $\frac{\alpha^3}{1-\alpha}=Kv^2$, ma per ora mancano le prove sperimentali di questa ipotesi, e tutto sommato apparisce più verosimile la esistenza di qualche anomalia per ora non spiegata che deforma i risultati delle misure, sia di conducibilità che crioscopiche.

Così pure la influenza che i due acidi esaminati hanno sul potere rotatorio dell'ac. molibdochinico non è proporzionale alla concentrazione dei loro H-joni, ma è relativamente maggiore per l'acido molibdico.

E' anzi interessante, a questo proposito, riportare i risultati di alcune misure eseguite sul sale $2KC_7H_{11}O_6,MoO_3$ (preparato da potassa titolata, acido molibdico e acido chinico Kahlbaum, in soluzione titolata); ne fu determinato il potere rotatorio, in soluzione al 1,726 $^0|_0$ v. rispetto all'acido chinico, con questi risultati:

$$l = 2dm,\ t = 16^0,3,\ \alpha = -5,11,\ [\alpha] = -74,0.$$

Di questa stessa soluzione (che era 0,04495 molare) e di un'altra più concentrata fu pure fatta la crioscopia, con questi risultati (1).

Mp	t	Mc
0,04495	0,260	0.1406
0,1113	0.621	0,3357

(1) Tutte queste misure sono state eseguite recentemente. A. M.

I risultati conducono ad un i crioscopico rispettivamente di 3,11 e 3,03. Sono, come si vede, valori assai elevati, anche superiori a quelli che si calcolerebbe per una ionizzazione completa, cioè 3, senza che d'altra parte possa pensarsi ad una idrolisi con formazione parziale di ac. molibdico e chinato sodico (o piuttosto del sistema inverso, poichè l'acido molibdico è assai più forte dell'altro), poichè a ciò si oppone il valore elevato del potere rotatorio; senza contare che, anche dal punto di vista della chimica preparativa, queste sostanze appariscono assai stabili [1]. Sembra quindi che si tratti piuttosto di una anomalia generale di questi composti, per cui danno pesi molecolari troppo bassi alle misure crioscopiche, e per tal modo verrebbe a giustificarsi il cattivo accordo coll'i elettrolitico osservato nel caso dell'acido libero.

Acido molibdico e acido ossalico.

I complessi che si formano fra acido ossalico e molibdico presentano notevole importanza, poichè sono stati oggetto di larghi studi da parte del Rosenheim e suoi allievi, da cui è stata posta in chiaro la esistenza di due complessi, $C_2H_2O_4MoO_3$ e $C_2H_2O_4$, $2MoO_3$, stabili e ben definiti, di cui si sono anche preparati i sali.

Su di essi perciò, sebbene non siano attivi come tutti i precedenti, si è fatta qualche determinazione crioscopica, per avere dei termini di confronto. Si determinò anzitutto il comportamento dell'acido $C_2H_2O_4$, MoO_3 la cui soluzione si ottenne sciogliendo su b. m. gr. 13,50 di ac. molibdico giallo con gr. 9,45 di ac. ossalico cristallizzato, e portando poi a 50 cc. Si ebbe così una soluzione 1,500 molare, che fu poi diluita nella provetta crioscopica sino a ottenere successivamente le molarità Mp qui sotto riportate.

Le letture furon fatte con termometro Baudin diviso in 1/50°, tranne l'ultima, fatta col Beckmann.

TABELLA XX.

Mp	t	Mc	i
1,500	5,30	2.865	1.91
1.004	3,15	1,703	1,70
0,672	1,90	1,027	1,53
0,450	1,218	0.658	1,46

[1] Ho già preparato sia il molibdochinato che il tunstochinato potassico, cristallizzati con 4 H_2O, e mi riservo di renderne noti i dati analitici.

Da questi numeri risulta che il valore di i aumenta coll'aumentare della concentrazione come si è osservato per l'acido molibdotartrico (v. pag. 118). Le osservazioni fatte allora valgono anche pel caso attuale.

Astraendo da ciò, i risultati crioscopici mostrano che all'acido ossalomolibdico compete una formula semplice, non polimerizzata, poichè l'i della soluzione più diluita è perfettamente compatibile colla ionizzazione non molto spinta di questo acido ([1]).

Acido molibdico e ossalato sodico.

Sul molibdossalato sodico si fecero le determinazioni seguenti, già pubblicate in una nota preliminare ([2]).

I valori crioscopici attuali sono leggermente diversi da quelli pubblicati allora, a causa di una piccola correzione che ho dovuto portare alle letture termometriche dei miei collaboratori.

A 20,06 cc. di ac. molibdico 0,2233 N, contenenti perciò 2,24 mol. di MoO_3, si aggiunsero i seguenti cc. di ossalato bisodico 0,200 molare, corrispondenti rispettivamente a Mp moli ponderali.

TABELLA XXI.

cc. aggiunti	Mp	t	Mc
—	—	0.043	0,46
2	0,4	0,040	0,47
4	0,8	0,147	1,91
6	1,2	0,198	2,79
8	1,6	0,250	3.78
10	2,0	0,295	4,78

Per confronto, si determinarono i punti di congelamento della stessa soluzione di ossalato sodico, diluita fino alle seguenti molarità Mp.

TABELLA XXII

Mp	t	Mc	i
0,0333	0,157	0,849	2,55
0,0570	0,263	1,422	2,49
0,200	0,849	4,589	2,29

E si determinarono pure i punti di congelamento di una soluzione di molibdato sodico normale Kahlbaum, delle seguenti molarità Mp.

([1]) Z. anorg. Ch., 11,229.
([2]) Rend. Acc. Lincei, 19, 2, 1910. 439

TABELLA XXIII.

Mp	t	Me	i
0,338	1,375	0,743	2,20
0,500	2,008	1,085	2,17

Gli i dell'ossalato e del molibdato sodico corrispondono perfettamente a quelli che ci si può attendere da un sale alcalino 2 × 1-valente, a peso molecolare semplice: ciò ha interesse, nel caso del molibdato, di fronte alle anomalie dei suoi complessi tartrici e malici.

I risultati dei miscugli di ossalato sodico con acido molibdico mostrano che anche i molibdossalati sono, come l'acido libero, a molecola semplice.

Ciò risulta particolarmente chiaro dall'ultimo miscuglio dove l'ossalato sodico è in proporzioni pressochè equivalenti all'acido molibdico, e dove per 2 moli del primo se ne ritrova crioscopicamente 4,78. Ma anche per gli altri si giunge a conclusione uguale qualora si ammetta che accanto al sale $Na_2C_2O_4$, MoO_3 si possa formare, a seconda della quantità di acido molibdico, l'altro $Na_2C_2O_4$, $2MoO_3$, e che ambedue posseggano uguale i. Questo i si ricalcola allora dai risultati crioscopici e dalle moli ponderali dei due sali sodici presenti, attribuendo all'acido molibdico libero (nei due primi miscugli), un i di 0,19. Si ha infatti:

N° del miscuglio	Composizione ponderale			i dei sali sodici
I	0,4	$Na_2C_2O_4$, $2MoO_3$	+ 1,44 MoO_3	0,5
II	0,8	»	+ 0,64 »	2,24
III	1,04	»	+ 0,16$Na_2C_2O_4$,MO_3	2,33
IV	0,64	»	+ 0,96 »	2,36
V	0,24	»	+ 1,76 »	2,39

Se si scarta il primo miscuglio, ove, oltre ad essere assai piccolo, e perciò meno esatto, l'abbassamento termometrico misurato, è probabile che abbia luogo una doppia decomposizione con formazione di molibdato acido di sodio e acidi molibdossalici liberi meno ionizzati, per tutti gli altri si hanno valori di i perfettamente verosimili. Il fatto che essi aumentano col crescere della concentrazione, invece di diminuire (sebbene qui ci troviamo nel campo delle «soluzioni diluite») sembrerebbe accennare che il bimolibdossalato sia un po' meno ionizzato del monomolibdossalato, ma già come sono i numeri mostrano chiaramente che si ha che fare con sali a molecola semplice e ionizzati normalmente.

RIASSUNTO.

Il contenuto della presente nota può riassumersi come segue.

Si è esaminato con misure crioscopiche e in parte elettrolitiche le condizioni di ionizzazione e polimerizzazione dei complessi degli acidi tartrico, malico, chinico, ossalico con acido molibdico e dei loro sali alcalini.

Gli acidi molibdotartrici appariscono notevolmente ionizzati (e tanto più quanto più ricchi in MoO_3) e polimerizzati ad un grado che non è possibile definire con sicurezza.

I monomolibdotartrati nelle concentrazioni esaminate (fra 0,1 e 0,2 molare) si mostrano relativamente poco ionizzati, e polimerizzati forse più dell'acido libero. Dal confronto con osservazioni polarimetriche e di conducibilità del Grossmann si deduce che questo comportamento deve essere dovuto ad associazione fra gli anioni e le molecole intere nelle concentrazioni dove gli uni e le altre coesistono in proporzioni non troppo diverse. Sembra infatti fuori dubbio che nelle soluzioni molto diluite dei molibdotartrati e in quelle più concentrate dell'acido molibdotartrico i pesi molecolari tornino a essere semplici. Un comportamento analogo è stato posto in chiaro recentemente per l'acido fluoridrico dal Pick.

Analoghe relazioni, ma in grado meno spinto, sembrano aversi pei complessi dell'acido malico, dove il materiale sperimentale è meno numeroso.

L'acido molibdochinico di Schneider ($2C_7H_{12}O_6$, MoO_3) e il suo sale potassico sono a peso molecolare semplice e ben ionizzati. Lo ammontare della ionizzazione, assai elevato, ed assai variabile colla concentrazione, costituisce una singolarità di questi composti.

Dalle misure crioscopiche ed elettrolitiche, e da alcune polarimetrie di controllo, risulta poco verosimile la esistenza di un secondo acido $C_7H_{12}O_6 . MoO_3$.

L'acido monomolibdossalico e il suo sale sodico sono a peso molecolare semplice e normalmente ionizzati. Lo stesso può dirsi per il bimolibdossalato sodico.

In una seconda nota saranno esposte le osservazioni fatte coll'acido ozomolibdico.

ERRATA-CORRIGE.

Approfitto di questa nota per rettificare due errori di stampa in note precedenti sullo stesso argomento.

I. Nella tabella a pag. 54 della nota *Sul potere rotatorio di alcuni complessi organici dell'acido molibdico* (¹), manca, per una svista di composizione, una colonna coll'intestazione Δ(α), di cui si parla nel testo. Riportiamo qui in succinto la detta tabella colla colonna omessa.

R	(α)	Δ(α)
1 : 1 : 1	231°	—
1 : 1,5 : 0,75	409°	± 0
1 : 1,5 ; 1,25	348°	+ 36°
1 : 2 : 0,75	516°	— 51°
1 : 2 : 1	514°	—
1 : 2 : 1	565°	+ 7°
1 : 2 : 1,25	493°	+ 62°
1 : 2 : 1,5	460°	+ 29°
1 : 2 : 2	391°	—
1 : 3 : 0,38	446°	—
1 : 3 : 0,50	471°	+ 7°
1 : 3 : 0,63	476°	—
1 : 3 : 0,89	490°	+ 15°
1 : 3 : 1	524°	—
1 : 3 : 1,25	532°	+ 27°
1 : 3 : 1,75	526°	+ 60
1 : 3 : 2	490°	+ i0
1 : 4 : 1	528°	—

I valori Δ(α) rappresentano le differenze tra i valori linali — valori iniziali

II. A pag. 512 della nota « *Sul concetto di pressione osmotica e sulla sua applicazione alle soluzioni colloidali,* » (²) che fu stampata durante la mia assenza, i periodi dalla linea 3 alla 14 devono far seguito alla nota in fondo di pagina anzichè far parte del testo.

(¹) Gazz. chim., 43, 2, 1913.
(²) Gazz. chim. 43, 2, 1913.

I componenti della essenza di santolina CH.

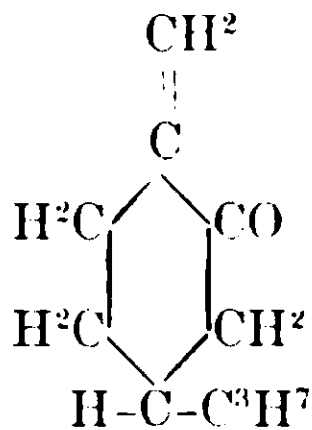
Nota di L. FRANCESCONI e N. GRANATA.

L'essenza fu estratta e studiata da uno di noi e P. Scarafia [1].

Lo studio dette questi risultati:

« L'Essenza contiene un terpene biciclico, uno, o, probabilmente due chetoni $C^{10}H^{16}O$ ciclici, non saturi, col doppio legame in pos. α-β al carbonile. Uno di essi, Santolinenone α, non ancora isolato puro nè dalla essenza nè dai derivati e sconosciuto quindi nelle sue proprietà fisiche più importanti, dà un composto *idrossilaminossimico* caratteristico, fus. a 190°, che riscaldato ulteriormente dà, per una autossidazione e riduzione, una *diossima* fus. a 260° ed una *aminossima* fus. a 155°. Dà inoltre una *ossima* liquida. Non dà l'Idrossilamina semplice.

Per considerazioni tratte dalle proprietà dei derivati e dal loro confronto con gli analoghi dei chetoni isomeri conosciuti, venne data al Santolinenone α la formula seguente:

```
          CH²
          ||
          C
     H²C/   \CO
        |    |
     H²C\   /CH²
       H-C-C³H⁷
```

già dal Baeyer attribuita al terpenone, derivante dal bisnitroso cloruro del tetraidrocarvone di proprietà ignote e del semicarbaz. fus. a 221°.

Questa formula richiedeva conferma e dalla conoscenza del chetone libero e dallo studio dei suoi derivati.

L'altro chetone, Santolinenone β, dà invece un'ossima liquida ed una *idrossilamina* semplice (f. 62°) da cui per ossidazione deriva un composto bleu in soluzione e liquido (f. a. 60°), quindi *nitroso composto*.

Dei composti di questo chetone mancavano analisi e derivati, ed essendo ignote anche le proprietà del chetone libero e puro,

[1] L. Francesconi e P. Scarafia, R. Acc. Linc., Vol. XX, Serie V, f. 6°, 7°, 8°: G. Ch. It., 1911, II, 185: 1912, I, 297 : 1913, I, 90.

sulla identità e costituzione sua non erasi fatta alcuna ipotesi. Nell'essenza non eransi trovati eteri composti, nè alcoli liberi ».

Il compito prefissoci in queste ricerche fu di:

1°) controllare la esattezza della formula del S. α.

2°) stabilire la formula del S. β.

3) ricercare nella essenza altri componenti.

Il risultato fu ii seguente:

1°) Esistono realmente due chetoni α-β non saturi, isomeri.

2°) Il S. α, i di cui derivati si mostravano inattivi (e si ottengono in maggior proporzione delle frazioni più inattive della essenza) è inattivo. Poichè la sua formula contiene un atomo di C. asimetrico dovevasi dimostrare racemico, ed infatti si potè sdoppiarne, mediante l'acido d. canforsolfonico, il suo principale derivato l'Idrossilammina-ossima, nei due antipodi (nota di imminente pubblicazione).

3°) il S. β. è anch'esso inattivo e probabilmente racemico.

4°) Esiste nella essenza un terzo chetone, γ.$C^{10}H^{16}O$, otticamente attivo e levogiro, che dà un'ossima destrogira, solida, fusibile a 116°. 17°.

Comportamento dei chetoni e dei relativi composti.

I tre chetoni della santolina si comportano così: non si combinano facilmente col bisolfito, coll'idrazina libera e non dànno prodotti cristallizzati colla fenilidrazina, colla bromofenilidrazina, nè col bromo. Alquanto diversamente reagiscono colla idrossilammina libera: il S. α vi si combina dando *prima* ossima e da questa idrossilammina ossima; non se ne è ottenuta, sinora, la idrossilammina semplice.

Il S. β dà invece direttamente l'ossima liquida, l'idrossilammina semplice, fus. a 62°, in prevalenza l'una sull'altra a seconda del metodo di preparazione, non si è mai ottenuta una idrossilammina ossima.

Il S. γ dà solo un'ossima solida fus. a 117°, destrogira.

Come conseguenza del fatto che si ottengono composti ossimico ed idrossilamminossimico dell'α ed ossimico ed idrossilamminico del β, si deduce che: *entrambi i chetoni α e β sono α-β non saturi*, quindi tipo pulegone, carvenone e carvotanacetone. Il chetone γ sembra invece saturo e del tipo della canfora.

Le ossime dei Santolinenoni α e β con gli acidi rigenerano i chetoni, come la maggior parte delle ossime del chetoni saturi e non saturi, ad es:, le tre carvossime ([1]), la carvenonossima ([2]), le santoninossime ([3]), e, sebbene a stento, la carvotanacetonossima ([4]); la eucarvossima (in speciali condizioni) ([5]) e l'isopnlegonossima con l'acido ossalico ([6]).

Questo le differenzia, oltrechè da alcune delle suddette ossime, pure da altre che con gli acidi, in speciali condizioni, si isomerizzano o idrolizzano e dànno prodotti di trasformazione dei chetoni, per es. la carvossima che dà isocarvossima, la isopulegonossima che (con acidi forti) dà il pulegone, e l' isocarvossima che dà il carvacrolo.

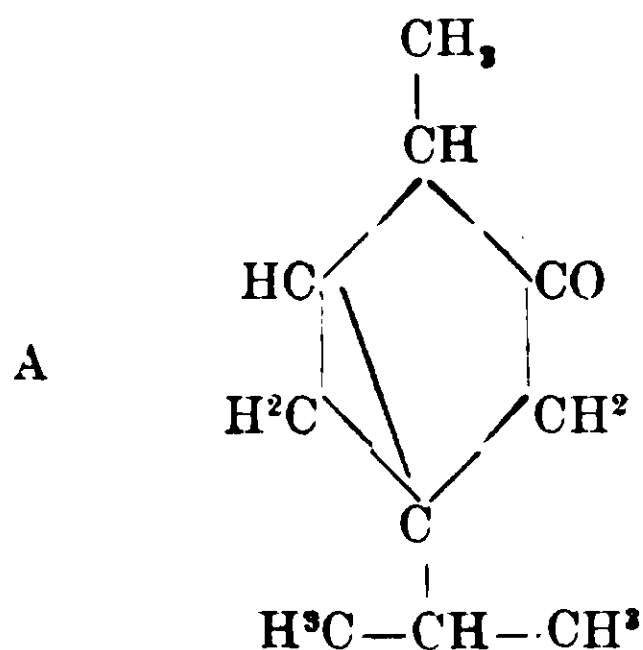
Quindi i due chetoni α e β *essendo stabili di fronte agli acidi* non possono avere formole analoghe a quelle dei chetoni labili, cioè col doppio legame in posizione da poter emigrare rispetto al carbonile. Ciò conferma che detto legame è in α-β, posizione stabile rispetto agli acidi. L'ossima del S. γ non ridà facilmente il chetone. il che la rassomiglia alla canforossima.

I chimici della casa Schimmel davano i caratteri della essenza di un campione di santolina Ch. di Torino ([7]) che però non corrispondevano a quelli della nostra, già studiata. Essi vi ritennero la esistenza del thujone il che ne indusse poi a ricercarlo nella nostra essenza.

Il risultato fu però negativo.

Infatti i chetoni della S. Ch. non si estraggono dal bisolfito come il thujone, non dànno prodotti cristallizzati col bromo, facili ad ottenersi dal suddetto e caratteristici ([8]) ([9]). Infine il thujone (A), chetone saturo, non potrebbe dare nè idrossilamminossime, come i S. α e β

([1]) Baeyer, Ber. 27,810.
([2]) Wallach, Ann. 277. p. 127.
([3]) S. Cannizzaro, Ber. XVIII, p. 2746; P. Gucci, G. Ch. it. XIX, p. 367; G. Cusmano, R. A. L., vol. XXI, S. 5, p. 796.
([4]) Semmler, Ber. 27. 895.
([5]) Baeyer. Loc. cit.
([6]) Wallach, Terpene und Campher. 393.
([7]) Bull. Sem., 1911, Fasc. II, pag. 113.
([8]) Wallach, Ann. 275, p. 179,
([9]) Conroy, Ann. 286. p. 109.

A

e per le proprietà della sua ossima non coincide col S.γ.

Anche le proprietà fisiche dei chetoni della S. Ch. si staccano molto da quelle del thujone α e β, come pure da quelle dell'isothujone che dal primo può generarsi con gli acidi, quindi anche questi sono da escludersi, per la nostra essenza.

Ciò però non vuol dire che non possano essere contenuti nell'essenza di Torino, studiata dai suddetti chimici.
A questi rivolgiamo vivo ringraziamento, per averci gentilmente lasciato libero il campo di ricerca.

Ad uguale conclusione, per le proprietà fisiche dei chetoni e fisiche e chimiche dei derivati, devesi giungere dal loro confronto con gli altri chetoni conosciuti. Infatti nessuno ha un peso specifico ed un indice di rifrazione così basso come il S. α e, sia pure in minor grado, il S. β; benchè essi siano in rapporto da dare un valore quasi normale per la r. m. Si distinguono quindi i due chetoni α e β per dette proprietà dagli altri isomeri conosciuti.

Estrazione e caratteri della essenza e delle sue frazioni.

L'essenza della S. Ch. che ci ha servito provenne da santolina dei giardini di Cagliari, raccolta nel luglio del 1911 in un buon periodo di vegetazione.

Si estrasse con corrente di vapore ad H. = 1, + $^1/_2$ atmosfera e e si ebbe una buona resa: Kg. 50 di santolina diedero 500 gr. di essenza ($^{10}/_{1000}$).

È un olio limpido, un po' denso, di colore giallo scuro, con tendenza al rossastro e di odore un po' sgradevole, leggermente canforico. Ridistillata frazionatamente in corrente di vapore, si ebbero varie frazioni, tutte limpide, di odore gradevole, le prime di menta e canfora, le ultime di canfora appena sensibile.

Essenza	Colore	Quantità	Ps.	Potere rotatorio		Nd
				Integr.	in soluz. alcolica	
integrale	giallo-scuro	gr. 500	0,9676	— 7°,33	22 %: - 21°,36	1,477
1. fraz.	incoloro	» 140	0,8961	— 7°,70	38 %: - 12°,52	1,467
2. fraz.	giallo-chiaro	» 110	0,9134	— 5°,78	18 %; - 9°,72	1,468
3. fraz.	giallo	» 70	0,8942	— 17°,93	22 %: - 19°,38	1,468
4. fraz.	giallo	» 40	0,9447	— 43°,45	18 %: - 50°,41	1,492

Azione della idrossilammina sulle varie frazioni, e vari metodi per separare i prodotti della reazione - Idrossilamminossima α - Terpene.

Le proporzioni dei corpi reagenti son le stesse indicate nella nota [1].

Essenza	Gr. N
Cloridrato idrossilamminico . .	» N
Alcool a 96 %	cc. 10.N
Acqua	» 2/5N
Bicarbonato sodico	Gr. N

Frazione I.

Si scioglie l'essenza nell'alcool, si aggiunge il cloridrato di idrossilammina ed indi, poco per volta, il bicarbonato sodico. Si riscalda su bagnomaria a ricadere per 18 ore; si filtra a caldo a pressione, per separare il cloruro sodico formatosi ed il bicarbonato rimasto inalterato ed il filtrato alcoolico si distilla quasi a secco a b. m. Il distillato, diluito con quattro o cinque volumi di acqua, separa un olio quasi incoloro di un odore assai gradevole, il *terpene*. Il residuo, che è costituito, come vedremo, da idrossilamminossima α, da tre ossime α, β, γ, dalla idrossilammina β e da una sostanza resinosa bruna, si riprende con un po' di etere, si filtra e si lava con etere. Ciò che rimane nel filtro, è costituito da cloruro sodico e da *idrossilamminossima* α. Si digerisce nell'acqua che scioglie il cloruro sodico, poi si filtra, si lava con acqua e si ha in tal modo l'idrossilamminossima α quasi pura, bianca, cristallina. Questo composto

[1] Francesconi e Scarafia, Rend. Acc. Linc., vol. XX, Serie V, fasc. 7.

sperimentato in vari solventi ed a forti concentrazioni si è rivelato *inattivo*. Il filtrato etereo si distilla per separarne l'etere e rimane così un olio denso, bruno, dal quale, col raffreddamento, cristallizza ancora dell'idrossilamminossima che si raccoglie su filtro a pressione e si lava con etere. Il filtrato si distilla ancora su b. m., indi si riprende con un po' d'acqua e si distilla in corrente di vapore. Passa così un olio leggermente colorato in giallo, un po' denso, costituito dalle tre ossime α, β e γ, e dalla idrossilammina β che in parte si ritrova disciolta anche nelle acque distillate. Il residuo della distillazione in corrente di vapore per separare le ossime, è costituito da una sostanza bruna resinosa che ripresa con un miscuglio di alcool e di etere dà ancora un po' di idrossilammina ossima.

La sostanza resinosa residua, trattata con acido cloridrico, dà un chetone di cui si parlerà in seguito, e che, distillato in corrente di vapore, presenta le seguenti proprietà:

Nd 1,4840; P. s. 0,9131; α_d —8,7°; R. M. 47,62.

Fraz. II.

Si seguì il processo precedente.

Fraz. III, IV.

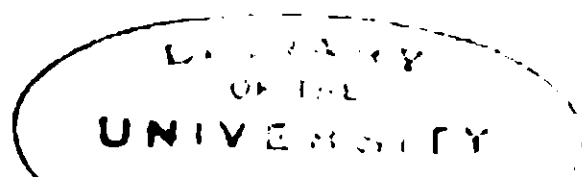
Riunite fra loro si distillarono in corrente di vapor d'acqua e sulla porzione distillata si fece agire il cloridrato di idrossilammina come precedentemente. Risultati:

Essenza	αd	Quantità	Idrossil-ossima %	Idrossil. e ossime %	Terpene %	Residuo
I. fraz.	— 7,70	gr. 110	gr. 41	gr. 10.3	gr. 27,5	gr. 15,4
II. »	— 5,78	» 70	» 50	» 14,5	» 25,7	» 10
III.-IV. »	——	» 40	» 25	» 25	» 6,7	» 35

Essenza estratta nel luglio-agosto 1912 e ridistillata in corrente di vapore. Caratteri:

Ps. a 15° = 0,9675: Dev. in tubo da 200mm. a 15° = — 13°,71: $[\alpha]_d$ = — 7°,08.

Ossima γ — Sull'essenza integrale si fece reagire l'idrossilammina come sopra.

Nella distillazione in corrente di vapore del miscuglio di ossime ed idrossilammina, se questa si fa frazionatamente, dapprima si ha

l'ossima oleosa, miscuglio delle α e β poi, infine, l'ossima γ che si separa solida dalle acque distillate. Ridisciolta nell' etere, cristallizza in grossi prismi arrotondati e fonde a 116°-17°. Ha odore di canforossima, specie a caldo. Questo composto cristallizza molto bene dall'etere e dall'etere ed alcool. Per prolungato riscaldamento con acido cloridrico diluito e distillazione dà un olio dall'odore di chetone, limpido ed incoloro e le acque riducono energicamente il Fehling. *E' attiva* alla luce polarizzata.

La determinazione dell'α_d in sol. alc. ad una conc. dell'11 $^1/_2$ $^0/_0$ dà Dev. = + 5°30; α_d = + 41° - Det.ne di azoto:

Sost. gr. 0,1414; N = cc. 10,4; H = 768, T = 13°.

Trovato 8,78; calc. N $^0/_0$ = 8,4 per $C^{10}H^{17}ON$.

Ulteriore azione dell'idrossilammina su detta ossima: Gr. 0.6 si misero a ricadere per dieci circa con îdross. cloridrato in presenza di bicarbonato di soda, indi si svaporò la soluzione e si riprese il residuo con acqua. Si ebbe subito un precipitato cristallino che filtrato e lavato cristallizza dall'alcool per diluizione con acqua; fonde a 116°-117°; riscaldato odora di canforossima. Cristallizza dall'etere in grossi prismi. Riassumendo l'idrossilammina non *agisce sulla ossima* γ.

Cloridrato:

In una soluzione eterea di detta ossima si fa passare una corrente di acido cloridrico gassoso; dopo qualche tempo si separa un precipitato bianco cristallino in prismi allungati, fonde a 148°-151°; poco solubile in acqua.

Nell'acqua calda si disassocia e le impartisce forte reazione acida.

Con bicarbonato a caldo se ne ha di nuovo l'ossima cristallizzata nelle solite forme e fus. a 116°-117°.

Il potere rotatorio del cloridrato in soluzione nell'alcool assoluto ad una concentrazione del 2,46 $^0/_0$: tubo da 10 cm.: T = 20°.

Dev. = + 1° 58 da cui αd = + 64°,31.

L'Idrossilammina β:

Quando si distilla, in corrente di vapore, il residuo dell'azione dell'idrossilammina sull'essenza, previa separazione dell'idrossilammina ossima, si ottiene un olio denso colorato in giallo, di un odore gradevole che è costituito come vedemmo dalla ossima α e vedremo ora di una idrossilammina semplice β e delle ossime α e β.

Le quantità dei componenti non sono eguali e la proporzione varia colla frazione dell'essenza impiegata, colla durata del riscaldamento. e la proporzione dell'idrossilammina rispetto all'essenza ed il metodo; perchè mettendo molta idrossilammina la ossima α vi si combina ancora dando idrossilammina-ossima α fus. 190°. La β e la γ e l'idrossilammina β invece non si modificano, però, se invece di agire in soluzione alcoolica si agisce in soluzione alcoolica eterea, allora sulla ossima β predomina l'idrossilammina β.

L'idrossilammina β che si trova nel miscuglio delle tre ossime si può ottenere dal miscuglio ben cristallizzato, trattandolo in vari modi. 1° Riscaldando per $^1/_2$ ora con acido cloridrico diluito il miscuglio delle ossime e della idrossilammina (che idrolizza le ossime e non decompone l'idrossiiammina), distillando poi in corrente di vapore per separare il chetone, e quindi estraendo con etere il residuo, pre via neutralizzazione con carbonato sodico. Dopo qualche tempo cristallizza l'idrossiiammina, fusibile a 62°. Questo composto è *inattivo*. E' solubile nell'acqua, e rimane perciò in parte disciolto nelle acque distillate.

2° Si può separare l'idrossiiammina β dal miscuglio delle ossime lasciando queste inalterate, mediante l'acido ossalico anidro. Infatti, addizionando ad una soluzione eterea del miscuglio acido ossalico anidro sciolto in etere secco, si ha immediatamente il precipitato voluminoso di ossalato di idrossilammina che fonde a 157°-158°, da cui si può riottenere l'idrossiiammina libera mediante il carbonato o l'idrato sodico.

Ossima α. Sua trasformazione in Idrossilamminaossima α. — Ossima β.

Grammi 5 del suddetto miscuglio di ossima α β e di idrossilammina β si fanno reagire con gr. 7,5 di cloridrato di idrossilammina sciolto in 70 cc. di alcool e 4 di acqua. riscaldando a ricadere per 12 ore e aggiungendo, poco per volta, gr. 10 di bicarbonato sodico. Dopo si filtra, il filtrato si concentra, si riprende con alcool e precipita una sostanza cristallina bianca, che filtrata alla pompa si tratta con acqua in cui la parte che rimane indisciolta dà coll'alcool a caldo cristalli prismatici a base esagonale fusibili a 190°, *identici* a quelli dell'α-idrossilamminaossima.

Come vedesi nel miscuglio vi è l'ossima α. che si è trasformata in idrossilamminossima α. Il liquido alcoolico si concentra, si riprende

con acqua e si sottopone alla distillazione frazionata in corrente di vapore; distilla un olio incoloro denso e di un odore gradevole simile alle ossime di partenza. La seconda frazione, separata dall'acqua e seccata, ha le seguenti proprietà: è un olio incoloro di piccola attività ottica; in alcool e alla cc.ne del 19,66 %, in tubo di 200 mm. dà una dev. di + 2°,69, da cui $\alpha_d = + 6°,86$. Nd = 1, 4839.

Analisi:

Sostanza gr. 0,2104; N cc. 16,1; T = 18°; H = 765.

Sostanza gr. 0,2220; CO^2 gr. 0,5952; H^2O gr. 0,2138.

Calcolato per $C^{10}H^{16}NOH$: C % = 71,8; H % 10,2; N % 8,4.

Trovato: C % = 71,8; H % 10,7; N % 8.7.

L'olio è nella maggior parte miscuglio degli isomeri β-γ, e dal suo α_d, si vede la prevalenza del 1° essendosi, quello α, trasformato in idrossilammina ossima. Le acque distillate contengono l'idrossilammina β; riducono infatti il Fehling a freddo e concentrate, previa aggiunta di acido ossalico, dànno l'ossalato ben cristallizzato fus. a 157-158°. Le ossime di α, β, γ, riducono il Fehling dopo trattamento con HCl e non dànno ossalato insolubile. Il residuo della distillazione (gr. 0,7) consiste ancora di α-idrossilammina ossima fusa a 190° e pura.

Così si separarono i vari componenti il miscuglio: l'ossima α trasformandola in idrossilammina ossima non volatile; le ossime β-γ passandole in corrente di vapore indisciolte e l'idrossilammina semplice β passandola invece disciolta nell'acqua.

Da questa prova risulta che nel miscuglio vi sono tre ossime, una appartenente al tipo dell'idrossilammina ossima α e le altre β e γ con prevalenza della β. L'idrossilammina semplice si dimostra nel miscuglio o decomponendo le ossime con acido cloridrico e distillando i chetoni o estraendola con acido ossalico.

Azione degli acidi sulle ossime-Chetoni α-β-γ.

Sia che il miscuglio delle ossime si tratti con acido inorganico, come l'acido cloridrico, sia che lo si tratti con un acido organico, come l'acido ossalico all'ebullizione, si ha un miscuglio di chetoni corrispondenti che, per distillazione frazionata nel vuoto, si possono solo separare grossolanamente.

Azione dell'acido cloridrico.

Gr. 6,7 del miscuglio delle ossime e dell'idrossilammina si mettono con 140 cc. di acqua e 10 cc. di HCl concentrato. Si riscalda pochi minuti a ricadere, poi si inclina il refrigerante e si distilla.

Passano gr. 5 di un olio di odore di menta, che costituisce un miscuglio di chetoni (Nd. 1,47) e rimane nel liquido un composto che si estrae con etere dopo aver saturato con carbonato sodico. Dalla soluzione eterea cristallizzano circa gr. 0,6 di idrossilammina β, di cui si è già parlato.

L'olio dall'odore di menta sottoposto a distillazione in corrente di vapore lascia un olio denso rosso-bruno e dà un prodotto di più gradevole odore incoloro e di cui:

$P_s = 0,8937$; Nd = 1,4680.

Frazionato nel vuoto; la frazione (seconda) all'analisi diede il valore vicino al calcolato $C^{10}H^{16}O$.

Sostanza gr. 0,2019; CO^2 gr. 0,5796; H^2O 0,2016.

Calcolato C % 79,0, H % 10,4; Trovato: C % 78,50, H % 11,09.

Azione dell'idrossilammina sul chetone integrale.

Gr. 3 di chetone si sciolgono in 30 cmc. di alcool e 2 di acqua e si scalda a b. m. a ricadere per 12 ore in presenza di un eccesso di cloridrato di idrossilammina e gr. 8 di bicarbonato sodico, che si aggiungono poco per volta durante il riscaldamento.

Si filtra, il filtrato si concentra, si riprende con acqua e si distilla in corrente di vapore. Passa un olio di odore forte, gradevole e di colore azzurro instabile al pari del nitroso composto che si ottiene dall'idrossilammina per ossidazione con ossido di Hg.

Se si mette il chetone in diretto contatto con l'idrossilammina libera, decomponendo cioè il cloridrato di idrossilammina col bicarbonato, e si segue il processo precedente, nella distillazione in corrente di vapore si ha un olio colorato in giallo pallido, di un odore simile alle ossime e nelle acque troviamo disciolta l'idrossilammina semplice. Infatti queste riducono a freddo il Fehling e dànno facilmente l'ossalato fusibile a 157°-158°.

Nel residuo troviamo piccola quantità di idrossilamminossima fusibile a 190°, quindi detto miscuglio di chetoni è in gran parte costituito dall'isomero β.

Azione dell'acido ossalico.

Su gr. 40 di miscuglio di ossima e di idrossilammina semplice ottenuto da altre frazioni di essenza, si fa agire una soluzione concentrata di acido ossalico e si riscalda su b. m. a ricadere per $^1/_2$ ora, indi si distilla in corrente di vapore. Passano gr. 22 di un olio leggermente colorato in giallo, di un odore gradevole di menta (Nd. 1,4690). Le ultime porzioni del distillato, raccolte a parte, dànno un olio di un colore più intenso e di un odore meno gradevole e meno mentaceo del precedente (Nd. 1,4820).

Il residuo della distillazione è costituito da un liquido acquoso rossastro e da un precipitato di ossalato di idrossilammina semplice frammisto a della sostanza resinosa bruna.

Questo ossalato difficilmente si riesce ad estrarlo dall'eccesso di acido ossalico.

Le prime porzioni del distillato, gr. 20 circa, si purificano ridistillando in corrente di vapore. Si ha infatti un olio quasi incoloro, di un odore più gradevole e per residuo una sostanza resinosa gialla.

Il chetone così purificato si è seccato e quindi distillato frazionatamente a pressione ridotta.

Frazione I^a^ P. eb. 100° — 101° H = 20 mm. Gr. 1.5
» II^a^ » » 108° — 110° » » » » 10 cca.
» III^a^ » » 114° — 132° « » » » 6
Residuo gr. 2 circa.

La III^a^ frazione non è molto pura, poichè infatti ridistillandola in corrente di vapore dà un piccolo residuo resinoso.

Chetone	P. spec.	α_d	Nd (1)		M. R.
			a 15° t.	a 16° t.	
I. Fraz. (2)	——	——	1,4617	1,4614	—
II. Fraz.	0,8855	— 4,33	1,4690	1,4688	47,7
III. Fraz.	0,9084	— 6,70	1,4702	1,4698	46,57

(1) Nel valore dell'indice di rifrazione si trova una diminuzione di 0.00024 per l'aumento di un grado di temperatura

(2) Sulla prima frazione, data la piccola quantità, non si poterono determinare tutte le proprietà fisiche.

Come si è detto, i derivati del chetone α e β sono inattivi, quindi è prevedibile che detti chetoni α e β siano accumulati nella prima frazione ed il γ più nell'ultima. Che i chetoni α e β ma specialmente il primo siano in prevalenza nelle prime frazioni risulta anche da quanto segue:

Analisi:

Det. di C: H. (II fraz.)

Sost. gr. 0,2988 ; CO_2 gr. 0.8642 ; H_2O gr.0,2917.

Calcolato per $C^{10}H^{16}O$: C % 79 ; H % 10,4

Trovato : C % 78,88 ; H % 10,84 ;

Azione dell'Idrossilammina sul chetone.

L *Frazione.*

Un centimetro cubico di chetone venne sciolto in 10 cc. di alcool e trattato per 10 ore a caldo con 1 gr. di cloridrato di idrossilammina e la stessa quantità di bicarbonato sodico. Si filtrò, si distillò l'alcool ed il residuo venne ripreso con etere da cui si ebbe cristallizzata l'idrossilamminossima fusibile a 190° (gr. 0,15-0,2 cca.)

Le acque eteree, distillate in corrente di vapore, dànno un olio leggermente colorato in bleu che odora di ossime: ha Nd = 1,4745.

Tanto le acque residue, che quelle distillate, trattate con HgO lo riducono; non dànno però il composto colorato in bleu. Questi fatti, ossia la resa notevole di idrossilamuinossima, la mancanza di quantità rivelabili di idrossilammina colorantisi in bleu con HgO, stanno a dimostrare che veramante la 1 fraz. è costituita dal chetone α con poco dell'isomero β.

Sicchè risulta così dimostrato che il miscuglio contiene tutti i chetoni α, β, γ. L'isomero S. α predomina nella prima frazione; il β nella seconda e terza, accompagnato da piccole quantità di isomero che si rivela dal potere rotatorio.

Riassumendone le proprietà si ha che i primi due sono inattivi, il terzo attivo, gli indici di rifrazione sono crescenti dall' α al γ e sono compresi tra i limiti 1,4617 — 1,4702, ed i punti di ebullizione ad H = 20 mm., fra 100° — 114°.

L'isomero α è quello che ha più basso il punto di ebullizione e l'indice di rifrazione, mentre nell'isomero γ dette proprietà hanno maggior valore, il che d'altra parte si accorda con la diminuzione,

della R. M. dalla seconda (47,7) alla terza frazione (46,57) nella quale si accumula l'isomero γ in maggior proporzione. Difatti questo chetone essendo saturo, biciclico, deve avere più piccolo il detto valore.

Cagliari — Istituto di chimica generale della R. Università.

Sull'alchilizzazione dei pirroli

Nota II di BERNARDO ODDO e ROMUALDO MAMELI

XII nel gruppo del pirrolo

Nella prima Nota su questo argomento [1] venne dimostrato che per azione dell'ioduro di metile sul magnesilpirrolo si formano gli omopirroli: l'α- e β- metilpirrolo.

Mostrammo che dei due si ottiene come prodotto principale il composto β- sostituito, ed altri prodotti della reazione sono un dimetilpirrolo, con tutti e due i metili legati al carbonio, e delle sostanze basiche, ad odore fortemente piridico, che passano, in parte, assieme ai pirroli alchilati nella distillazione a vapor d'acqua, per quanto quest'ultima venga compiuta in ambiente neutro, ed in parte si separano alcalinizzando le acque madri residuali.

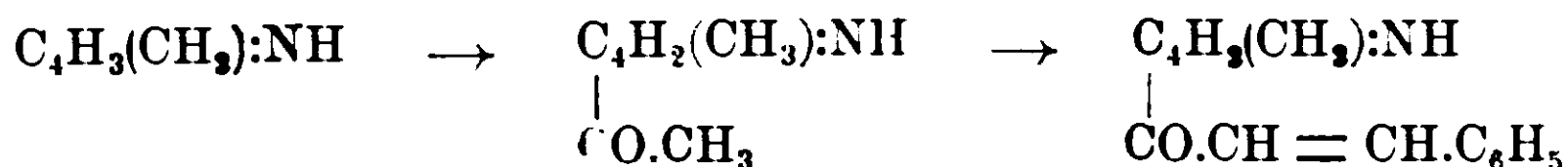
Avendo proseguito le ricerche già fin d'allora accennate con altri ioduri alcoolici, allo scopo di generalizzare il processo di preparazione diretta degli alchilpirroli, nella presente Nota descriviamo l'azione dell'ioduro etilico e propilico, comprendendo anche le reazioni eseguite per dimostrare la posizione d'attacco dei diversi alchili nel nucleo pirrolico.

Ciò per noi presentava speciale interesse dopo i risultati ottenuti nella metiiazione, che compiendosi, come già si è accennato, preferibilmente in posizione -β-, si differenziava da tutte le altre reazioni studiate finora da uno di noi, per il fatto che si sono sempre ottenuti dei composti sostituiti nel posto -α- del nucleo pirrolico.

Per dimostrare la costituzione dei C.metilpirroli, ci siamo valsi, fin dal primo lavoro, dell'ossidazione con potassa fusa e dell'azione del cloruro di acetile sui magnesilderivati corrispondenti ai pirroli metilati.

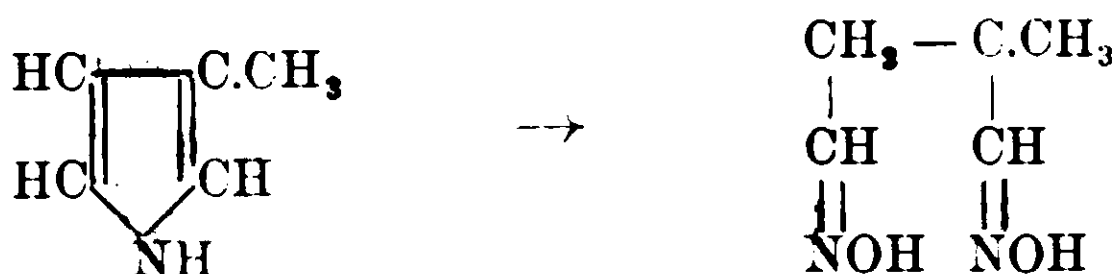
[1] Gazz. chim. ital., XLIII. II, 504 (1913).

Si è così trasformato con la fusione con potassa gli omopirroli nei due acidi isomeri: l'acido α-pirrolcarbonico ed il β-pirrolcarbonico, che separammo mediante i sali di piombo, per il loro diverso grado di solubilità in acqua. Per azione del cloruro di acetile si è confermata l'esistenza del β-metilpirrolo, avendo ottenuto il composto acetilico corrispondente e di questo il derivato cinnamilico mediante l'aldeide benzoica:

$$C_4H_3(CH_3):NH \longrightarrow \underset{\displaystyle |\atop CO.CH_3}{C_4H_2(CH_3):NH} \longrightarrow \underset{\displaystyle |\atop CO.CH = CH.C_6H_5}{C_4H_2(CH_3):NH}$$

Senza trascurare anche adesso la preparazione dei derivati acetilici e cinnamilici, abbiamo voluto pure applicare la reazione di Ciamician e Zanetti ([1]), cioè l'azione dell'idrossilamina sui pirroli, per cui vengono trasformati nelle ossine dei γ.dichetoni, delle dialdeidi e delle chetoaldeidi corrispondenti, reazione che si è dimostrata molto vantaggiosa specialmente per stabilire la costituzione di prodotti isomeri fra di loro.

Si è operato anzitutto sul prodotto che si forma nella metilazione del pirrolo e per il quale si era detto trattarsi di β.metilpirrolo assieme a piccola quantità di α.metilpirrolo, e poi sull'omologo superiore ottenuto dall'azione dell'ioduro di etile sul magnesilpirrolo.

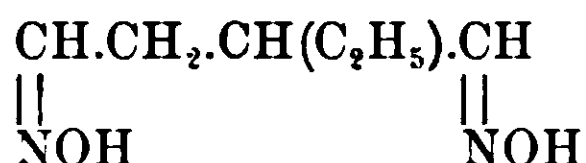
Col primo pirrolo alchilato infatti l'azione dell'idrossilamina ci ha fornito una diossima a p. f. 160°, che costituisce buona parte del prodotto della reazione, assieme ad una piccola quantità di un'altra ossima isomera, a p. f. 69-70°. La prima, come diremo più estesamente nella parte sperimentale, deve essere considerata come la diossima dell'aldeide metilsuccinica e quindi come proveniente dal β.metilpirrolo:

$$\begin{array}{l} HC\!=\!\!=\!C.CH_3 \\ HC\quad\;\; CH \\ \quad\;\; NH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ll} CH_2 - & C.CH_3 \\ \;| & \;| \\ CH & CH \\ \| & \| \\ NOH & NOH \end{array}$$

mentre la seconda corrisponde alla diossina che si ottiene dall'aldeide levulinica e quindi come derivante dall'α.metilpirrolo:

([1]) Gazz. chim. ital., XXI, I. 231 (1891).

$$\begin{array}{l} HC\!=\!CH \\ HC\quad C.CH_3 \\ \quad NH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ CH \quad\; C.CH_3 \\ \| \qquad \| \\ NOH \;\; NOH \end{array}$$

Operando invece la trasformazione ossimica sul C.etilpirrolo, non si è potuto isolare che una sola ossima, a p. di fus. 140°, che corrisponde a quella della diossima dell'aldeide etilsuccinica :

$$\begin{array}{l} CH.CH_2.CH(C_2H_5).CH \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ NOH \qquad\qquad\quad NOH \end{array}$$

derivante dal β.etilpirrolo, mentre la propionilpropionaldiossima, che deriva dal pirrolo etilato in -α- fonde a 84-85° [1].

Se a ciò si aggiunge che dello stesso C.etilpirrolo, preparato col nostro metodo, anche l'acetil- [I] ed il cinnamilderivato [II]:

$$[I] \quad \begin{array}{l} C_4H_2(CH_2.CH_3):NH \\ | \\ CO.CH_3 \end{array} \qquad [II] \quad \begin{array}{l} C_4H_2(CH_2.CH_3):NH \\ | \\ CO.CH = CH.C_6H_5 \end{array}$$

corrispondono a quelli del β.etilpirrolo, non rimane dubbio che nell'azione degli ioduri alcoolici sul magnesilpirrolo si formano preferibilmente i β.alchilpirroli. Siccome poi con l'ioduro di metile si è potuto isolare anche piccola quantità di derivato α, è da supporre, (rimanendo invariate le condizioni d'esperienza) che ciò sia in relazione con la lunghezza della catena sostituente, e che il composto α, o non si forma affatto, o si forma con rendimenti sempre più scarsi da sfuggire facilmente nella ricerca.

E prima di passare a descrivere la parte sperimentale ci permettiamo poche osservazioni su un recente lavoro di K. Hess e F. Wissing [2] in cui si tratta anche dell'alchilizzazione dei pirroli secondo il nostro metodo del magnesilpirrolo.

Gli AA. studiano precisamente l'azione dell'ioduro di etile sul magnesilpirrolo ed essendo a conoscenza della nostra prima Nota aggiungono: « Während unsere Versuche im Gange waren erhielten wir von einem Methylierungsversuch B. Oddos (C. 1914, I, 475) Kenntnis, dem es auch nicht gelungen war, das Basengemisch zu

(1) Zanetti, Gazz. chim. ital., XXI, II, 166 (1891).

(2) Berichte, 47, 1416 (1914). Per quanto riguarda l'azione dei pirroli terziari sui magnesilcomposti, vedi Gazz. chim. ital. 44, I, 706 (1914).

trennen, das die Einwirknng von Iodmethyl auf Pirrol-magnesiumbromid ergeben hatte. Weitere Alkylierungsversuche sind nicht angegeben. Wir hoffen, durch Verfolgung unserer Ziele die durch die Alkylierung des Pyrrols mit Allylhalogenid (B. 46, 3125, 1913) gegeben waren, Hern Oddo nicht in seiner Arbeit zu stören ».

Noi, pur rilevando l'uso comune a molti, di riferirsi per quanto riguarda i lavori degli altri al riassunto del Zentralblatt, e per i propri al testo originale dei « Berichte », non crediamo tuttavia di dovere insistere sulle date e per un argomento basato sopra un metodo di uno di noi, e che nel caso speciale ha già annunziato fin dal 1910 in un lavoro pubblicato negli stessi « Berichte [1], e che ha incominciato ad applicare un anno dopo per la sintesi diretta degli alchilindoli [2].

Ci meravigliamo però, perchè gli AA., non essendo riusciti, come loro stessi affermano, ad isolare i prodotti che si ottengono nella metiiazione del pirrolo, vogliano far comparire che pure a noi ciò non fu possibile; mentre ciò è stato dimostrato esaurientemente, come si rileva anche dal riassunto del Zentralblatt.

Per ultimo facciamo notare che gli AA. non si sono preoccupati di stabilire la costituzione dell'etilpirrolo, ma solo per analogia a precedenti composti ottenuti da uno di noi, considerano l'etile nella posizione -α- del nucleo tetrolico.

Lo stesso criterio seguono per l'allilpirrolo e per l'α.pirril.1-propanol.2, preparato allo scopo di arrivare alla sintesi dell'igrina.

Le nostre esperienze invece, come si è detto avanti, con gli ioduri alcoolici, dimostrano che gli alchili si fissano preferibilmente in posizione -β-, e possiamo affermare che è stata la non facile risoluzione della costituzione degli alchilpirroli, che ci ha dissuasi finora ad intraprendere, come si era annunziato già da qualche tempo [3], la sintesi diretta degli alcaloidi delle foglie di coca.

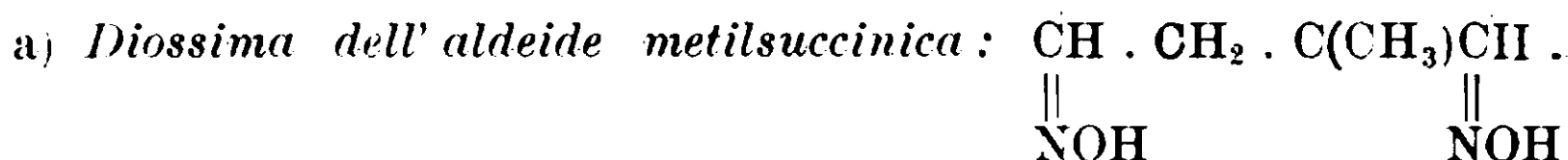
[1] Berichte, 43, 1012 (1910) e Gazz. chim. ital., 40. 2, 253 (1910).
[2] Gazz. chim. ital., 41, I, 221 (1911).
[3] Gazz. chim. ital., 42, II, 244 (1912).

PARTE SPERIMENTALE

I.

Azione dell'idrossilammioa sul metilpirrolo ottenuto mediante il magnesilcomposto.

a) *Diossima dell' aldeide metilsuccinica:*

$$\underset{\displaystyle NOH}{\overset{\displaystyle CH}{\|}} . CH_2 . C(CH_3)\underset{\displaystyle NOH}{\overset{\displaystyle CH}{\|}} .$$

Seguendo il metodo di già descritto per ottenere gli omopirroli, ci siamo preparati gr. 10 di prodotto ridistillato parecchie volte in palloncino a rettificazione per eliminare le porzioni che passavano sotto i 140°, costituite in massima parte da pirrolo. Esso bolliva quindi fra 140-150°, limiti di temperatura che comprendono i due omopirroli (α.metilpirrolo: p. e. 148-150°; β.metilpirrolo: p. e. 142-143°).

Questa porzione diluita con dieci volte il suo volume di alcool al 95 %, venne fatta bollire a ricadere con cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico secco, in quantità corrispondente a due molecole di idrossilamina per una di metilpirrolo.

Il riscaldamento venne prolungato per 24 ore, e dopo questo tempo, distillato prima il solvente a pressione ridotta, si trattò il residuo piuttosto denso con soluzione diluita di potassa, per trattenere l'ossima formatosi e potere eliminare con estrazioni con etere il pirrolo che non aveva preso parte alla razione. Dalla combinazione potassica si riottenne infine l'ossima, saturando prima la soluzione acquosa con carbonato potassico ed esaurendo poi, diverse volte, con etere. Si ebbe un residuo denso sciropposo che lasciato nel vuoto per alcuni giorni divenne solido.

Lavato con qualche goccia di etere acetico questo residuo diviene bianco e fonde di già intorno a 156°.

Riduce a caldo la soluzione di nitrato d'argento ammoniacale, è solubile negli idrati alcalini, ma non nei carbonati; nei comuni solventi organici (alcool, benzolo, ligroina, etere etilico ed etere di petrolio) è poco solubile. Purificato dall'etere acetico bollente si ottiene in piccoli aghi bianchi ed a p. di fus. 160°.

Sostanza impiegata gr. 0,1062: N cc. 20,02 a 15° e 750 mm.

Calcolato per $C_5H_{10}O_2N_2$: N 21,53; trovato %: N 21,84.

La formola grezza $C_5H_{10}O_2N_2$ corrisponde a quella di una diossima proveniente dall'α- o dal β- metilpirrolo, e cioè rispettivamente o la diossima dell'aldeide levulinica o quella dell'aldeide metilsuccinica.

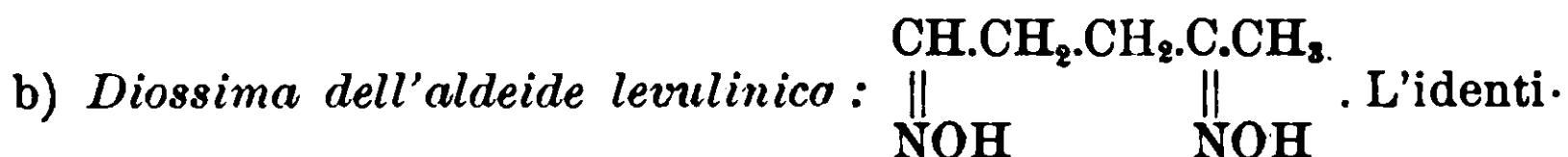
Per quanto non risulti dal Lexicon del Richter, ambedue sono state ottenute da Zanetti [1] operando la trasformazione ossimica sugli omopirroli che si formano, secondo Dennstedt, [2] facendo passare vapori di pirrolo e di alcool metilico sopra polvere di zinco, riscaldato fra 270-280°. Esse vengono descritte come sostanze cristalline aventi come p. di fus. rispettivamente 73-74° (quella proveniente dall'αmetilpirrolo) e 159-160° (quella proveniente dal β.metilpirrolo); però è stata analizzata soltanto la prima, e C. Harries [3] qualche tempo dopo, avendola preparata direttamente per azione del cloridrato d'idrossilammina sull'aldeide levulinica, trovò come p. di f. 67-68° invece di 73-74°. Da ciò deriva che la diossima avente la stessa formola grezza, ma un p. di fus. molto più elevato (noi abbiamo trovato 160°) deve essere considerata come la diossima dell'aldeide metisuccinica, aldeide non ancora nota e proveniente quindi da un pirrolo metilato in β.

A conferma di ciò abbiamo voluto studiare, come si è fatto in casi analoghi, l'azione degli alcali concentrali e caldi su detta ossima. In queste condiztoni si sarebbe dovuto arrivare all'acido metilsuccinico, se l'ossima proveniva dal β. metilpirrolo, o ad un acido chetonico se invece proveniva dal metilpirrolo sostituito in -α-. L'esperienza ci ha condotto all'acido metilsuccinico.

Gr. 0,45 di diossima vennero messi a ricadere per quattro ore con circa 20 parti in peso di una soluzione d'idrato potassico al 30 %. A reazione finita si è saturato il liquido alcalino con carbonato potassico e con anidride carbonica, per potere portar via prima con etere l'ossima che non aveva preso parte alla reazione e poi, previa acidificazione con H_2SO_4 diluito e nuove ripetute estrazioni con etere, l'acido formatosi.

Per svaporamento del solvente si ottennero dei minuti prismi facilmente solubili in etere, nel quale vennero nuovamenle sciolti filtrando la soluzione. Fondono a 109-110° (p. di fus. dell'ac. metil-

(1) Gazz. chim. ital., 22, 2, 269 (1892).
(2) Berichte, XXIII, 2562 (1890); ib. XXIV, 2559 (1891).
(3) Berichte, XXXI, 45 (1898).

succinico 112°); precipitano dal soluto acquoso con acetato di piombo e con nitrato di argento. Con quest'ultimo reattivo si forma un precipitato mucillaginoso, che corrisponde a quello indicato per l'acido metilsuccinico.

b) *Diossima dell'aldeide levulinica* : $\underset{\text{NOH}}{\overset{\|}{\text{CH}}}.CH_2.CH_2.\underset{\text{NOH}}{\overset{\|}{\text{C}}}.CH_3$. L'identificazione di questa diossima ci è riuscita più facile, essendo stata ottenuta, come si è detto avanti, anche per azione diretta del cloridrato d'idrossilammina sull'aldeide levulinica.

Abbiamo trovato però delle difficoltà per averla solida; essa si separa dalla precedente diossima nei lavaggi, con etere acetico ai quali si è accennato. Eliminando il solvente si ha un residuo denso che incomincia a solidificare solo se lasciato parecchi giorni nel vuoto. Per purificarlo l'abbiamo sciolto a caldo in etere e per evaporazione molto lenta si è potuto avere un primo deposito che ha presentato ancora il p. f. della diossima dell'aldeide metilsuccinica, ed infine, in seguito a concentrazione avanzata della soluzione eterea, un secondo scarso deposito, con un p. di fus. 69-70° che corrisponde a quello dell'aldeide levulinica (p. f. 67-68°).

II.

Azione dell'ioduro di etile sul magnesilpirrolo β-etilpirrolo ; C.dietil- e trietilpirrolo.

Preparato il magnesilpirrolo da gr. 4 di magnesio, gr. 22 di bromuro di etile e gr. 12 di pirrolo si aggiunsero gr. 32 di ioduro di etile. Dopo aver riscaldato a b. m. per quattro ore si trattò con ghiaccio, si neutralizzò con acido solforico diluito, si estrasse con etere, ed infine dopo aver eliminato il solvente, abbiamo distillato a vapor d'acqua.

Il prodotto, di aspetto oleoso, venne estratto con etere, asciugato su potassa e poi distillato. Separato prima un po' di ioduro di etile e di pirrolo, si ottennero in seguito le seguenti porzioni alla pressione di 750 mm.

1. Una piccola quantità fra 140-155°.

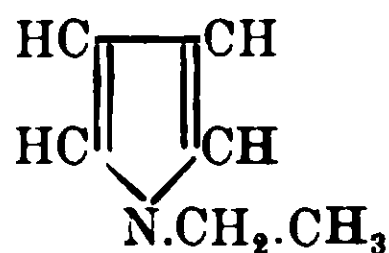
2. La parzione principale (gr. 4) fra 160-170°, di cui la maggior parte a 165°.

3. Un grammo circa fra 180-190°.

4. Un piccolo residuo nel pallone a distillare a forte odore di basi piridiche.

Ottenuto questo primo frazionamento, ritornammo a distillare singolarmente ogni porzione, si eliminarono cosi le parti a p. di e. sia inferiore che superiore, ed in definitiva si ebbe la frazione principale a p. di e. 164-166°, e la secondaria con un p. di e. di 183-186 .

Tutte le piccole quantità di liquido passate prima di 140° reagivano col potassio, con sviluppo di idrogeno, ciò che ci confermò trattarsi di pirrolo sfuggito alla reazione e non del pirrolo terziario n.etilpirrolo :

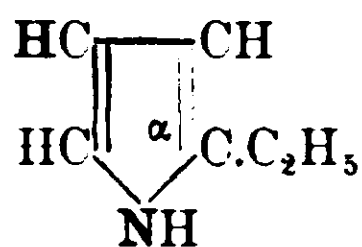
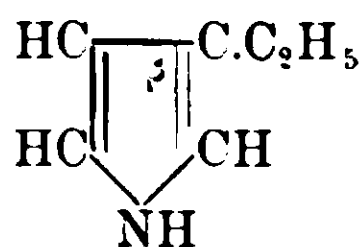
```
HC┬──┬CH
  ‖    ‖
HC      CH
   \  /
    N.CH2.CH3
```

il cui p. di eb. è identico a quello del pirrolo: 131° a 762 mm.

Della parte basica a odore piridico che si ottiene costantemente con tutti gli ioduri alcoolici finora impiegati, sia dal residuo dell'estratto etereo, sia dalle acque madri della distillazione a vapor d'acqua resa alcalina tralasciano per ora di occuparci, essendo nostra intenzione di farne una trattazione a parte quando avremo trovate le condizioni migliori in cui questa reazione, per ora secondaria, possa svolgersi.

a) Liquido a p. di e. 164-166°.

Sostanza impiegata gr. 0,2090: CO_2 gr. 0,5798; H_2O gr. 0,1840.

Calc. per C_6H_9N: C 75,79, H 9,47; trov. %: C 75,65, H 9,74.

Corrisponde quindi ad un etilpirrolo. Esso reagisce sia col potassio che con una soluzione eterea di magnesiletano, per cui l'etile deve essere attaccato ad uno dei carboni tetrolici -α- o -β-, dei quali presenta molto vicino il p. di eb.:

```
HC┬──┬CH              HC┬──┬C.C2H5
  ‖    ‖                ‖  β ‖
HC  α  C.C2H5         HC      CH
   \  /                  \  /
    NH                    NH
p. e. 163-165°        p. e. 163-165°
```

che è poi lo stesso, come si vede, per tutti e due i monoetil-C-pirroli. Le seguenti esperienze dimostrano che si tratta del β.derivato.

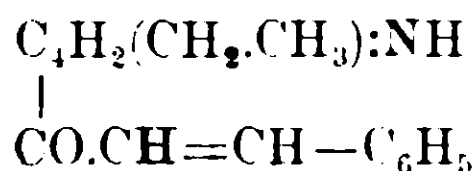
Azione del cloruro di acetile sul monoetilmagnesilpirrolo.

Si impiegarono gr. 5 di etilpirrolo che si fecero agire su una soluzione eterea di C_2H_5MgBr, ottenuto da gr. 1,5 di magnesio e gr. 6,5 di bromuro di etile. Al magnesiaco pirrolico formatosi si aggiunsero poi, a poco a poco, gr. 6 di cloruro di acetile diluito con eguale volume di etere anidro. In seguito dopo avere riscaldato per un'ora a ricadere si trattò con ghiaccio, si neutralizzò e si estrasse con etere.

Eliminato il solvente, il mercurio salì quasi ininterrottamente fino a 240° e fra questa temperatura e 253° passò un olio denso, che si solidificò immerso in un miscuglio di ghiaccio e sale. Una piccola porzione, messa prima ad asciugare su un mattone poroso, presentò il p. f. di 45-46°, che corrisponde all'acetilderivato ottenuto per azione dell'anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso sul pirrolo etilato in β, che si forma facendo agire vapori di pirrolo e di paraldeide ad alta temperatura ed in presenza di cloruro di zinco [1].

Coincide anche col derivato cinnamilico corrispondente.

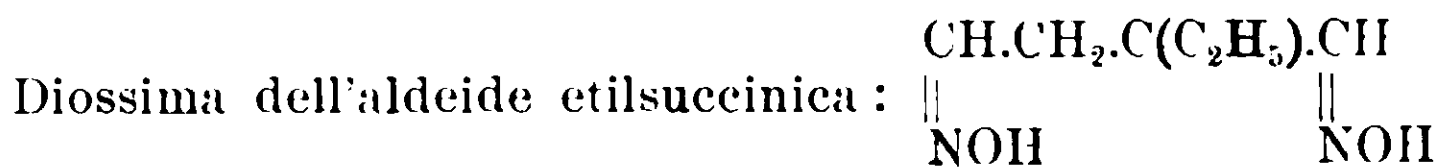
Facendo bollire infatti il composto acetilico per circa mezz'ora con una quantità eguale di aldeide benzoica e potassa diluita. si forma dapprima un olio denso, colorito in giallo che per raffreddamento si rapprende in una sostanza solida. Lavata prima con acqua e poi cristallizzata due volte dall'alcool si ha in piccoli aghi gialli a p. di fus. 150°, che è quello del derivato cinnamilico del β.etilpirrolo:

$$\begin{array}{l} C_4H_2(CH_2.CH_3):NH \\ | \\ CO.CH{=}CH-C_6H_5 \end{array}$$

Sostanza impiegata gr. 0,1587: CO_2 gr. 0,4670; H_2O gr. 0,0976.

Calcolato per $C_{15}H_{15}ON$: C 80,00; H 6,66.

Trovato %: C 80,25: H 6,83.

Azione dell'idrossilammina sull'etilpirrolo.

$$\text{Diossima dell'aldeide etilsuccinica: } \begin{array}{ccc} CH.CH_2.C(C_2H_5).CH \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ NOH \qquad\qquad NOH \end{array}$$

Gr. 2,4 di etilpirrolo sciolto in circa dieci volte il suo volume di alcool, vennero messi a ricadere per 20 ore con la quantità corri-

(1) Dennstedt e Zimmermann, Berichte XIX, 2189 (1888); Zanetti, Gazz. chim. ital., XXI, 2, 166 (1891).

spondente a due molecole di cloridrato d'idrossilammina ed una di carbonato sodico secco. A reazione finita si eliminò l'alcool a pressione ridotta, e si sciolse il residuo in una soluzione diluita di idrato potassico, che venne liberata dall'etilpirrolo rimasto inalterato per estrazioni con etere.

In seguito si saturò con carbonato potassico in polvere la soluzione alcalina e vi si fece gorgogliare una corrente di anidride carbonica. Esaurendo poi con etere, si ebbe un residuo denso, sciropposo che non tardò a solidificarsi. Lavato ripetutamente con qualche goccia di etere acetico si mostrò cristallino, bianco a p. di fus. 133°. Cristallizzato due volte con etere acetico caldo fuse a 140°.

Cr. 0,1209 di sostanza: N 20,50 cc. a 15° e 756.

Calcolato per $C_6H_{12}O_2N$: N 19,45.

Trovato %: N 19,75.

La formola $C_6H_{12}O_2N$ corrisponde ad una diossima e se si tiene conto del suo punto di fusione (140°) non rimane dubbio che essa debba ritenersi come l'ossima dell'aldeide etilsuccinica derivante dal β.etilpirrolo, mentre l'ossima che deriva dal pirrolo etilato in α- fonde a 84-85° [1].

Aggiungiamo che si è cercato nell'etere acetico di lavaggio quest'ultima ossima. Evaporando il solvente rimane infatti un apprezzabile residuo denso sciropposo, che lasciato per più di un mese nel vuoto non arrivò a solidificare. Lavato di nuovo con qualche goccia di etere acetico potemmo soltanto isolare ancora un po' di ossima a p. di f. 140°, nè migliori risultati ci diede la lenta evaporazione della soluzione eterea: man mano che si evaporava il solvente lo scarso residuo rimaneva attaccato sotto forma sciropposa nelle pareti del recipiente.

b) Liquido a p. di eboll. 183-186°.

È costituito da dietilpirrolo come ci ha mostrato l'analisi:

Sostanza impiegata gr. 0,1324: CO_2 gr. 0,3786; H_2O gr. 0,1291.

Calcolato per $C_8H_{13}N$: C 78,05; H 10,59.

Trovato %: C 77,98; H 10,83.

Dei sei dietilpirroli teoricamente possibili non ne sono noti che

[1] In verità Zanetti (Gazz. chim. ital., XXI, II, 166, 1891) per l'ossima del β.etilpirrolo ha trovato come p. di fus. 134-135°, ma è da ritenersi che ciò sia dipeso da traccie d'impurezze difficili d'altra parte ad eliminare.

due: un N.C.dietilpirrolo: $C_4H_3(C_2H_5):N.C_2H_5$ ed un C.dietilpirrolo: $C_4H_2(C_2H_5)_2:NH$.

Il primo a p. di eb. 165 175° si forma nell'azione dell'ioduro di etile sul pirrolato potassico [1] e non si conosce quale dei due idrogeni α- o -β- del nucleo tetrolico sia sostituito dall'etile.

Ugualmente non è nota la posizione d'attacco del C.dietilpirrolo a p. di eb. 185-187° che si ottiene per azione dei vapori di alcool etilico e di pirrolo sulla polvere di zinco riscaldata a 270-280° [2].

Il nostro prodotto è certamente un C.dialchilpirrolo e, secondo K. Hess e F. Wissing che l'hanno pure ottenuto con lo stesso metodo, corrisponderebbe ad un α.α'-dietilpirrolo.

Per ora non ci fermiamo sulla costituzione dei pirroli bialchilati che si formano con tutti gli alogeno-alchili impiegati sia ora che prima. Aggiungiamo invece che si formano anche trialchilpirroli, ed in quantità che sembrano aumentare col crescere del peso molecolare dell'ioduro alcoolico, e della temperatura alla quale si fa avvenire la reazione.

Vedremo così più avanti che dall'azione dell'ioduro propilico sul magnesilpirrolo in soluzione eterea, si è potuto isolare ed analizzare un tripropilpirrolo, con tutti e tre i popili attaccati al nucleo tetrolico. Con l'ioduro di etile invece, come descriviamo qui appresso, siamo riusciti ad ottenere del pirrolo trietilico facendo venire la reazione in assenza di solventi.

A questo scopo preparato il magnesilderivato, si è distillato l'etere, operando al riparo dell'umidità, poi si è aggiunto al liquido denso rimasto, l'ioduro di etile e si è riscaldato, tenendo il pallone immerso, con acqua bollente per due ore.

Dopo le solide operazioni di estrazione, si è avuto un prodotto oleoso, che ci ha fornito oltre a del mono e del dietilpirrolo. anche un'altra frazione a p. di eb. superiore e precisamente di 200-205°, che dalle seguenti combustioni si è rilevata come trietilpirrolo.

I. Sostanza imp. gr. 0,1365 : CO_2 gr. 0,3984 ; H_2O gr. 0,1397.

II. Sostanza imp. gr. 0,2187 : CO_2 gr. 0,6403 ; H_2O gr. 0,2242.

Calcolato per $C_{10}H_{17}N$: C 79,47 ; H 11,26.

Trovato %: I. C 79,60, II. C 74,84 ; I. H 11,37, II. H 11.39.

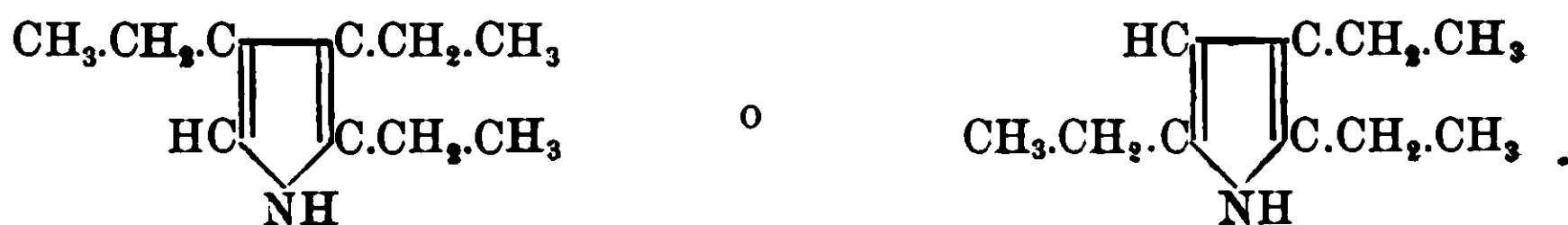
(1) Zanetti, Gazz. chim. ital. XIX, 290 (1889).

(2) Dennstedt, Berichte, XXIII, 2563 (1890).

Il trietilpirrolo anche appena distillato è colorato debolmente in giallo.

Dà nettamente la reazione dei pirroli con la scheggia di pino.

Reagisce col potassio e con una soluzione eterea di C_2H_5MgBr, per cui, essendo l'drogeno imminico ancora libero, deve possedere una delle due formole:

$$\begin{array}{c} CH_3.CH_2.C \text{---} C.CH_2.CH_3 \\ HC \quad C.CH_2.CH_3 \\ NH \end{array} \quad \text{o} \quad \begin{array}{c} HC \text{---} C.CH_2.CH_3 \\ CH_3.CH_2.C \quad C.CH_2.CH_3 \\ NH \end{array} .$$

cioè o un α-β-β.1-trietilpirrolo o un α-α.1-β-trietilpirrolo.

III.

Azione dell'ioduro di propile sul magoesilpirrolo.

β-propilpirrolo ; C.dipropil- e tripropilpirrolo.

Si eseguirono le consuete operazioni per la preparazione del magnesilpirrolo, partendo da gr. 22 di bromuro di etile, gr. 4 di magnesio e gr. 12 di pirrolo. Poscia si è aggiunto gr. 33,8 di ioduro di propile e dopo aver riscaldato a b. m. per quattro ore si trattò il prodotto della reazione nel modo già descritto per l'ioduro di metile e per quello di etile.

Eliminato prima l'ioduro propilico rimasto inalterato, poi in seguito ad una serie di distillazioni si ottennero le seguenti porzioni:

1. Una piccola porzione tra 128–142° a 753 mm. di pressione.
2. La maggior parte del prodotto (gr. 6,3) fra 167-180° alla stessa pressione.
3. Circa gr. 2 di prodotto fra 123–126° alla pressione di 1,5 cm.
4. Circa gr. 1 fra 150–160° alla pressione di 1,5 cm.

Tutte queste porzioni reagiscono col potassio: la prima è costituita in massima parte da pirrolo, le altre all'analisi corrispondono rispettivamente per un mono- di- e tripropilpirrolo.

II. porzione (p. e. 176–179°). Distillando ancora una volta, poco prima di fare la combustione, passò quasi tutta fra 176-179°, temperatura di ebollizione che noi riteniamo come la più esatta per il nostro propilpirrolo.

Sostanza impiegata gr. 0,1728: CO_2 gr. 0,460: H_2O gr. 0,1590.

Calcolato per $C_7H_{11}N$: C 76,44; H 10,01.

Trovato %: C 76,70; H 10,22.

Appena distillato il propilpirrolo è un liquido incoloro, di odore pirrolico. Lasciato all'aria ed alla luce s'ingiallisce dopo poco tempo, mentre si conserva abbastanza bene se conservato in recipienti chiusi alla lampada. Fornisce la reazione dei pirroli con la scheggia di pino.

In quanto alla sua costituzione, è da ritenersi per analogia con i pirroli descritti precedentemente che sia un β.propilpirrolo forse identico a quello ottenuto da Zanetti [1], per il quale dà come punto di eb. 160-180°. L'azione dell'idrossilammina che abbiamo pure tentato su di esso non ci ha finora fornito l'ossima allo stato puro. Il prodotto si presenta sotto forma sciropposa e non presenta alcun inizio di solidificazione dopo più di un mese che viene tenuto nel vuoto.

III. porzione (p. e. 123-126° a 1,5 cm.). È costituita da C.dipropilpirrolo.

Sostanza impiegata gr. 0,2006: CO_2 gr. 0,5902; H_2O gr. 0,2002.

Calcolato per $C_{10}H_{17}N$: C 79,47; H 11,26.

Trovaio %: C 79,52; H 11,24.

Appena distillato è un liquido incoloro che fornisce come i termini precedenti la reazione dei pirroli.

IV. porzione (p. e. 150-160° a 1,5 cm.). È il C.tripropilpirrolo, e cioè, analogamente al composto trietilico, o un α-β-β₁ o un α-α₁β- tripropilpirrolo.

Sostanza impiegata gr. 0,1616: CO_2 gr. 0,3891; H_2O gr. 0,1397.

Calcolato per $C_{13}H_{23}N$: C 80,80; H 11,92.

Trovato %: C 80,63; II 11,79.

Il C.tripropilpirrolo appena distillato è debolmente colorato in giallo; distillato a pressione ordinaria passa intorno a 207-210° decomponendosi in parte. Dà la reazione della scheggia di pino.

Pavia — Istituto di Chimica generale della R. Università.

(1) L. c.

Sulla conducibilità elettrica del tetrazolo e derivati a varie temperature.

Nota di E. OLIVERI - MANDALÀ.

PARTE SPERIMENTALE.

Le seguenti misure sono state eseguite col noto apparecchio di Ostwald. L'acqua adoperata in queste ricerche aveva una conducibilità a 25° uguale a 0,0000041. Con μ_1 μ_2 indico le conducibilità molecolari alle temperature t ed alle diluizioni v.

Tetrazolo CH_2N_4

t	v	μ_1	μ_2	μ (media)
0°	32	3,90	4,01	3,95
10°	32	5,38	5,43	5,40
15°	32	6,49	6,45	6,47
20°	32	7,06	7,10	7,08
25°	32	8,09	8,13	8,11
25°	64	11,21	11,40	11,30
25°	128	15,70	15,93	15,81
30°	32	8,90	9,01	8,96
35°	32	10.18	10,23	10,20

Tetrazolammide $CHN_4.CONH_2$

v	μ_{0}^{0}	μ_{10}^{0}	μ_{20}^{0}	μ_{30}^{0}	μ_{35}^{0}
32	52,61	71,26	102,37	127,32	162,01
64	71.16	95,28	135,35	168,77	203,79
128	92 53	122,34	171,11	212,73	253,60

Bis-tetrazolo $(CHN_4)_2$

v	μ_{0}^{0}	μ_{18}^{0}	μ_{21}^{0}	μ_{31}^{0}
32	126,40	178,88	210,25	239,04
64	153,79	211,34	232,32	266,88
128	195,81	248,32	298,12	335,36

Coefficiente di temperatura

$$\frac{\mu t - \mu t}{t_1 - t}$$

Tetrazolo

v	0°-10°	10°-20°	20°-30°	25°-35°
32	0,145	0,168	0,188	0,209

Ammide

v	0°-10°	10°-20°	20°-30°	30°-35°
32	1,86	3,11	2,50	6,91
64	2,41	4,00	3,34	7,00
128	2,98	4,87	4,16	8,17

Bis-tetrazolo

v	0°-12°	12°-21°	21°-31°
32	4,36	3,48	2,88
64	4,70	3,55	3,45
128	4,36	4,97	4,22

Degno di nota il fatto che mentre i coefficienti di temperatura del bis-tetrazolo diminuiscono con l'aumentare della temperatura, quelli del tetrazolo e dell'ammide aumentano.

Costante di dissociazione

$$\frac{\mu v^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu v)\, v} = K$$

I valori limiti delle conducibilità molecolari ($\mu\,\infty$) sono stati calcolati, applicando la nota legge di Kohlrausch, con la formula.

$$\mu_{\infty\,RH} = \mu_{\infty\,RNa} + \left(\mu_{\infty\,HCl} - \mu_{\infty\,NaCl}\right)$$

ove RH, RNa, indicano i valori limiti delle conducibilità molecolari delle sostanze in esame e dei corrispondenti sali sodici. Le differenze $(\mu\,\infty_{HCl} - \mu\,\infty_{NaCl})$ sono state tolte dalla memoria di H. Euler. (1) Per la determinazione dei valori limiti dei sali sodici $\mu\,\infty_{RNa}$ furono adoperate soluzioni $\frac{1}{1000}$ normale.

Tetrazolo

t	$\mu\,\infty$ (sale sodico)	$\mu\,\infty - \mu\,\infty$ HCl NaCl	$\mu\,\infty$ (tetrazolo)	K
0°	57,92	179,60	237,52	$8{,}58{,}10^{-6}$
10°	77,03	217,20	294,23	$1{,}07{,}10^{-5}$
15°	80,60	234,71	315,39	$1{,}33{,}10^{-5}$
20°	91,10	251,40	342,58	$1{,}36{,}10^{-5}$
25°	101,11	267,20	368,31	$1{,}54{,}10^{-5}$
30°	111,90	282,14	394,04	$1{,}65{,}10^{-5}$
35°	135.5	296,25	429,75	$1{,}80{,}10^{-5}$

(1) Zeit. Phys. Chem., 21.257 (1896).

Ammide

t	0°	10°	20°	30°	35°
$\mu\infty$ (sale sodico)	51,18	68,64	89,13	107,65	121,48
$\mu\infty$ (ammide)	230,78	285 84	340,53	389,79	417,73
K_{32}	0,00210	0,00258	0,00403	0,00496	0,00768
K_{64}	0,00214	0,00260	0,00409	0,00516	0,00726
K_{128}	0,00209	0,00252	0,00396	0,00512	0,00733
media	0,00212	0,00257	0,00403	0,00508	0,00742

Dalle seguenti misure risulta che il valore di K per il tetrazolo aumenta sensibilmente ed in misura regolare da 0° a 35°. A quest'ultima temperatura K è quasi doppio che a 0°. Nello stesso intervallo di temperatura la costante K dell'ammide assume un valore triplo.

La regolarità con la quale aumentano i valori di K col crescere della temperatura, risalta più evidente se si applica l'equazione differenziale di vant't Hoff-Arrhenius: da cui si ricava, per due reazioni contrapposte considerate in equilibrio, la seguente uguaglianza:

$$\log. K_2 - \log. K_1 = A \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$$

ove, K_2 e K_1 rappresentano due costanti d'equilibrio determinate alle due temperature assolute T_2 e T_1. Se in questa equazione si sostituiscono a K_2 e K_1 i corrispondenti valori del tetrazolo a 35° e 0°, si otterrà: $A = 445$

In questo modo si può calcolare il valore che assume la costante del tetrazolo a diverse temperature:

	Trovato	Calcolato
K_{10^0}	0,0000107	0,0000108
K_{15^0}	0,0000133	0,0000130
K_{20^0}	0.0000136	0,0000135
K_{25^0}	0,0000154	0,0000146
K_{30^0}	0,0000165	0,0000165

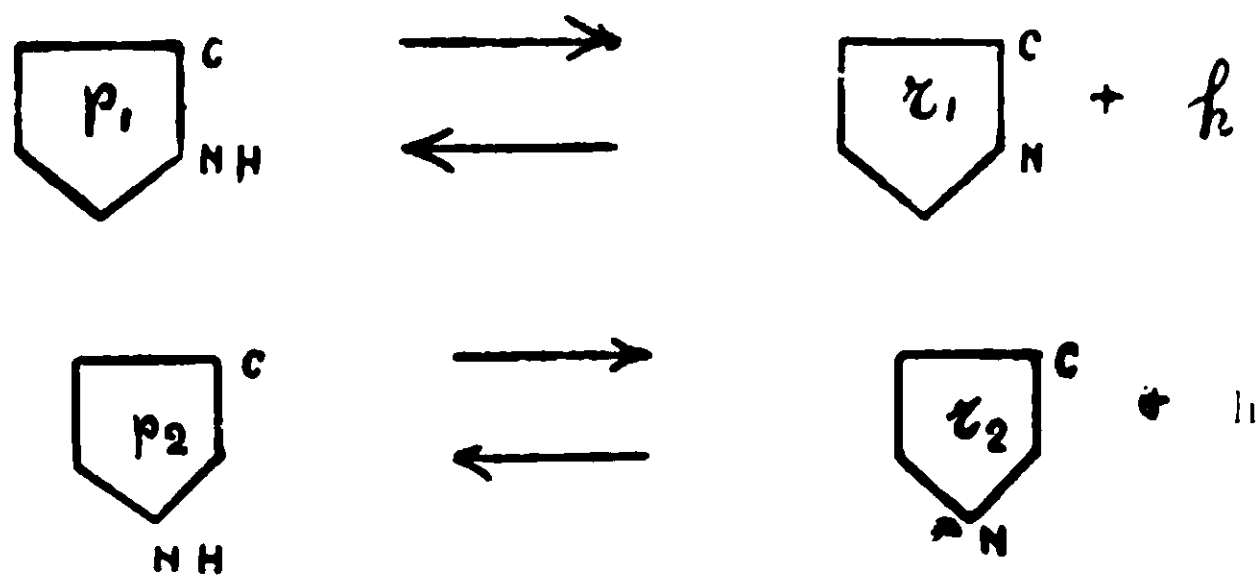
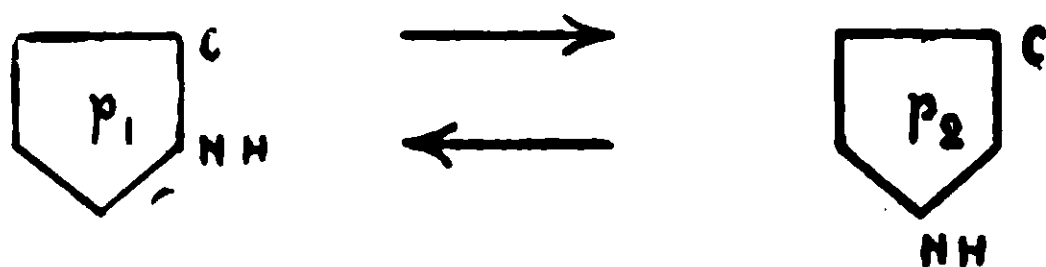
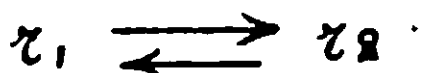
PARTE TEORICA.

Su la determinazione delle costanti di dissociazione alle varie temperature, in questi ultimi anni, specialmente pei lavori di H. C. Jones

e collaboratori (¹), si è accumulato un notevole materiale di osservazione. Dalle numerose determinazioni eseguite da Jones risulta che per elettroliti di non dubbia costituzione le costanti di dissociazione alle diverse temperature hanno all'incirca lo stesso valore numerico. Si allontanano da questa regolarità due classi di sostanze, le quali presentano una variazione notevole della costante di dissociazione con la temperatura: gli elettroliti anfoteri, come quelle sostanze che in solvente dissociante dànno contemporaneamente ioni ossidrili e ioni idrogeno ed i pseudo-acidi o pseudo-elettroliti di Hantzsch (²).

L'aumentata ionizzazione del tetrazolo e dell'ammide a temperature sempre crescenti può interpretarsi ammettendo la tautomeria di questo nucleo, che, intuita da Knorr, risulta evidente dall'esperienze di Blandin (³). Il quale, ossidando i due N-fenil tetrazoli isòmeri ottenne lo stesso tetrazolo. Io ho cercato di seguire la via inversa per dimostrare l'esistenza delle due forme tautomere: ottenere cioè dal tetrazolo i due derivati all'azoto che la teoria prevede. Già fin dall'anno scorso dall'azione dell'ioduro d'etile sul sale di argento del tetrazolo avevo ottenuto i due etil-derivati teoreticamente possibili (⁴). L'esperienza però non poteva costituire una prova molto attendibile per l'esistenza delle due forme del tetrazolo, perchè si poteva obiettare che i due eteri avrebbero potuto formarsi da un sale di forma unica, se si fosse invocato il solito meccanismo di addizione degli ioduri alcoolici ai sali di argento. Un significato più preciso è d'attribuirsi ai risultati ora avuti con l'eterificazione diretta del tetrazolo col diazo-etano, nella quale esperienza ho ottenuto gli stessi isomeri di cui sopra.

Da quanto si è detto è molto probabile che in soluzione esistano le due forme del tetrazolo in equilibrio fra di loro, le cui concentrazioni indico con p_1 e p_2.

(¹) Am. Chem. Journ., 1909-1913.
(²) Berichte, 1899 1906
(³) » 18, 1544 (1885).
(⁴) Gazz. chim. ital., 43, 467 (1913).

Se si applica in questo caso speciale la teoria che il **Kauffmann** [1] ha sviluppata per i pseudo-acidi, poichè le due forme dovrebbero avere funzione acida, debbono in soluzione esistere i seguenti equilibri :

ove r_1 ed r_2 indicano le concentrazioni degli ioni corrispondenti e h quella dell'ione idrogeno. Chiamando con α, k_1, k_2, e β le rispettive costanti d'equilibrio si otterranno le seguenti quattro uguaglianze:

1) $p_1 \alpha = p_2$

2) $r_1 \beta = r_2$

3) $r_1 h = k_1 p_1$

4) $r_2 h = k_2 p_2$

Ora il valore di K nel caso del tetrazolo, e rispettivamente in quello deil'ammide, che ricavo dalle misure di conducibilità elettriche, è una grandezza dipendente dalle costanti α, β, k_1, e k_2, i cui valori non si possono determinare sperimentalmente e che, secondo Kauffmann, sono fra di loro legati dalla seguente relazione:

$$K = k_1 \frac{1+\beta}{1+\alpha}$$

(1) **Zeit. Phys. Chem., 47, 618. (1904).**

Segue da questa formula che una variazione di k è legata ad una variazione di β o di α, ove sempre si ammetta, per quello che in precedenza si è detto, che k_1 e k_2 non variino con la temperatura. Difatti, noi non ci troviamo nel caso degli elettroliti anfoteri, nè in quello dei pseudo acidi o pseudo elettroliti propriamente detti; e d'altra parte, anche nel caso dei pseudo-acidi si potrebbe ammettere, come in quello da me considerato, che il crescere della costante con la temperatura, si debba attribuire piuttosto che ad una cresciuta dissociazione, ad uno spostamento di equilibrio fra le due forme.

Dalle quattro uguaglianze fondamentali possiamo dedurre:

1° che se in causa dello spostato equilibrio (rimanendo k_1 e k_2 costanti per ipotesi) p_1 e p_2 divengono rispettivamente mp_1 ed np_2, r_1h e r_2h assumeranno rispettivamente i valori r_1hm e r_2hn: e sostituendo nella 1ª e nella 2ª eguaglianza questi nuovi valori della concentrazione, α e β diventano $\frac{n}{m}\alpha$ e $\frac{n}{m}\beta$. Ciò indica che le variazioni di α e di β avvengono nello stesso rapporto.

In secondo luogo dalle soprascritte equazioni si ottiene:

$$\frac{\alpha}{\beta}=\frac{p_2r_1}{p_1r_2}$$

da cui con facile sostituzione si ricava:

$$\frac{\alpha}{\beta}=\frac{k_1}{k_2}$$

Ciò posto, se noi ammettiamo che la forma più acida sia p_2, e che l'equilibrio si sposti in favore di essa, allora per la prima condizione si ha $k_2 > k_1$, e perciò $\beta > \alpha$, mentre per la seconda si deve porre $n > m$. Per cui se ora nell'equazione di Kauffmann a β ed α si sostituiscono i nuovi valori

$$\frac{n}{m}\alpha \quad \text{e} \quad \frac{n}{m}\beta$$

corrispondenti ad una temperatura più elevata, il valore della frazione cresce e quindi aumenta K. Il che corrisponde ai risultati della esperienza nell'ipotesi che per l'aumentata temperatura tende a formarsi la forma p_2 a spese della forma p_1.

Palermo — Istituto di Chimica generale della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

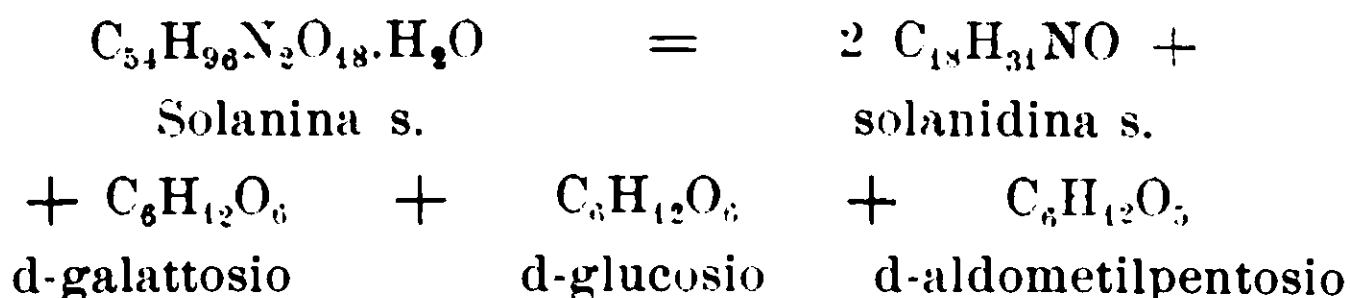
Sulla solanina s.

Nota VIII di GIUSEPPE ODDO e MARCELLO CESARIS

Natura della condensazione glucosidica della solanina s. e sui glucosidi in genere.

Nelle memorie precedenti abbiamo dimostrato che l'idrolisi della solanina s. si compie secondo l'equazione:

$$C_{54}H_{96}N_2O_{18}.H_2O = 2\ C_{18}H_{31}NO + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5$$

Solanina s. = solanidina s. + d-galattosio + d-glucosio + d-aldometilpentosio

Alla decomposizione della molecola in queste cinque parti basta dunque la sola molecola d'acqua di cristallizzazione che la sostanza contiene.

Questo fatto non è privo d'interesse dal punto di vista della costituzione di questa base; e però crediamo bene di pigliarlo in esame per cercare di definire di qual natura sia la condensazione glucosidica che in essa si riscontra.

Le conoscenze acquistate sulla tunzione degli atomi d'ossigeno e di azoto ce ne facilitano il compito. Accennammo difatti nella nostra memoria 4ª, p. 498, che la solanina s. non reagisce con la fenilidrazina (1). Altrettanto possiamo dire con l'idrossilammina (2). Ne ricavammo fin da allora la conclusione che al concatenamento dei prodotti dell'idrolisi deve concorrere l'ossigeno che nei tre zuccheri acquista funzione carbonilica.

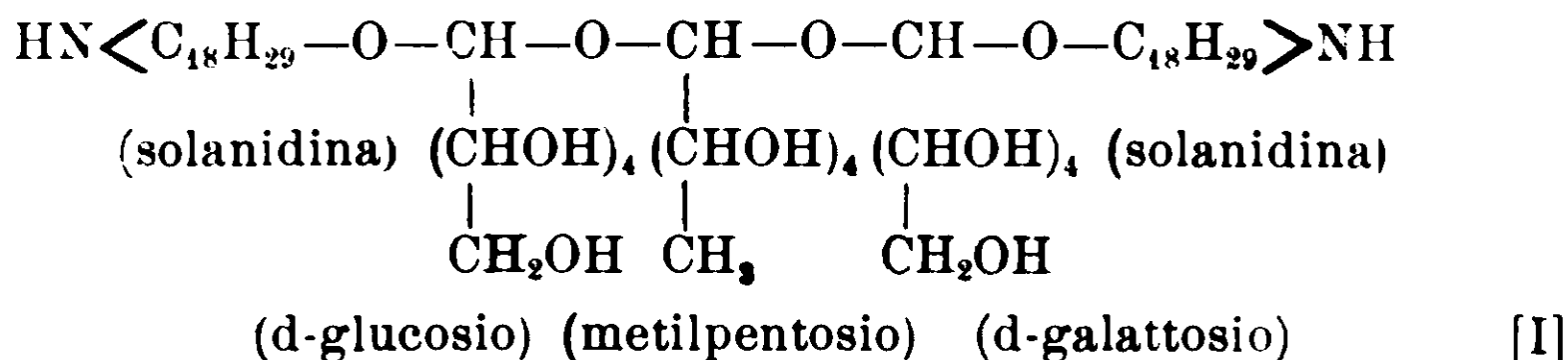
Fu dimostrato inoltre che l'unico atomo d'ossigeno contenuto nella solanidina s. ha funzione ossidrilica (5ª, 546); che l'azoto tanto nella solanina s. che nella solanidina s. si riscontra sotto forma imidica

(1) 1 mol. di solanina ed 1 moi. di fenilidrazina in soluzione acetica furono fatte bollire per circa un'ora. Non avvenne alcuna variazione di colore o formazione di precipitato nè subito a caldo nè dopo un giorno di riposo a freddo. Alcalinizzando con potassa caustica si ebbe un precipitato che, raccolto e ben lavato, si cristallizzò dall'alcool diluito. Era solanina inalterata con tutti i suoi caratteri.

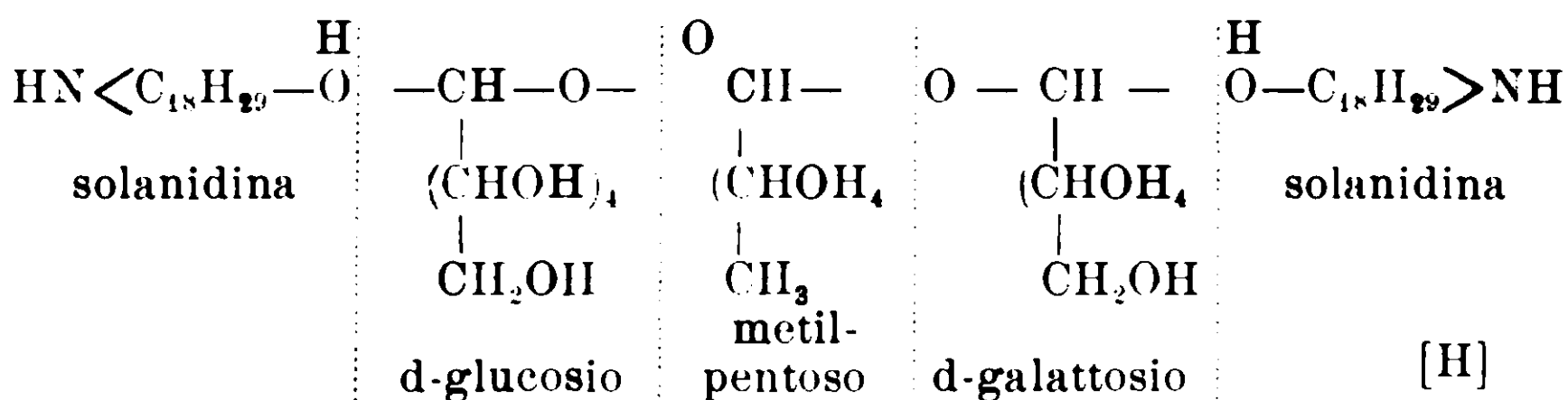
(2) Gr. 1 di solanina s. cristallizzata, disciolta iu alcool diluito fu mescolato con gr. 0,1 (circa 1,5 mol.) di cloridato d'idrossilammina e gr. 0,180 d'idrato sodico (4.5 mol.), e la soluzione fu fatta bollire per circa due ore. Trascorso questo tempo si concentrò per distillazione la soluzione, che s'era alquanto ingiallita, e si diluì con acqua. Il precipitato fioccoso, raccolto, ben lavato e cristallizzato da alcool acquoso era pure solanina inalterata.

(4ª, 528 e 5ª, 550) e che la solanina cristallizza ora con una, ora con due mol. di H_2O.

Tutti questi fatti trovano facile spiegazione ammettendo il seguente concatenamento dei cinque pezzi costituenti la molecola della solanina s.:

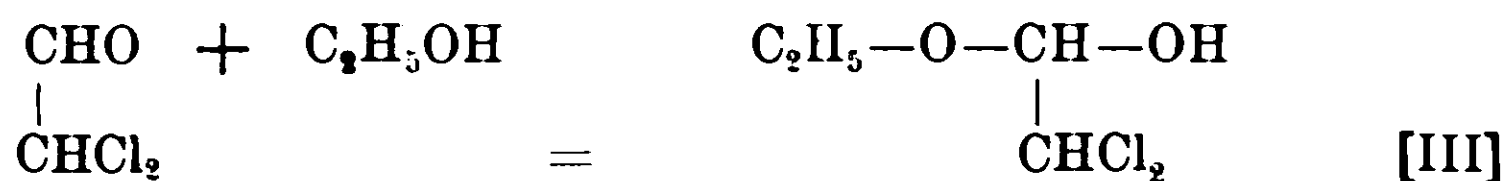
$$
\begin{array}{ccccc}
HN{<}C_{18}H_{29}\text{—O—} & \text{CH—O—} & \text{CH—O—} & \text{CH—O—} & C_{18}H_{29}{>}NH \\
 & | & | & | & \\
\text{(solanidina)} & (CHOH)_4 & (CHOH)_4 & (CHOH)_4 & \text{(solanidina)} \\
 & | & | & | & \\
 & CH_2OH & CH_3 & CH_2OH & \\
 & \text{(d-glucosio)} & \text{(metilpentosio)} & \text{(d-galattosio)} & \text{[I]}
\end{array}
$$

L'acqua, che abbiamo chiamato di cristallizzazione, se è una sola molecola va a trasformare uno dei due atomi di azoto $>NH$ in ammonio $>N\begin{smallmatrix}\diagup (H)_2\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$; se sono due mol, ripete lo stesso fatto nel secondo. Altrettanto fanno gli acidi, donde il comportamento di base biatomica, con la formazione di sali basici e neutri.

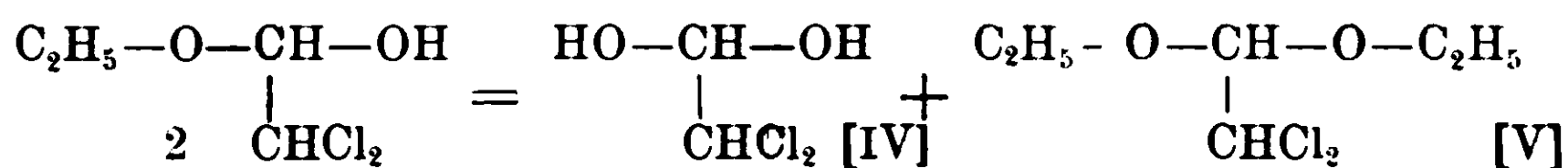
Ciò che più importa è che soltanto con una costituzione di tal natura occorre una sola molecola di acqua per decomporre questa complessa molecola in cinque mol. diverse. La distribuzione ultima dei suoi elementi, attraverso idrati prevedibili, che è inutile riportare, è chiaramente illustrata dal seguente schema:

$$
\begin{array}{c:c:c:c:c}
H & & O & & H \\
HN{<}C_{18}H_{29}\text{—O} & \text{—CH—O—} & \text{CH—} & \text{O — CH —} & \text{O—}C_{18}H_{29}{>}NH \\
 & | & | & | & \\
\text{solanidina} & (CHOH)_4 & (CHOH_4 & (CHOH_4 & \text{solanidina} \\
 & | & | & | & \\
 & CH_2OH & CH_3 & CH_2OH & \\
 & & \text{metil-} & & \\
 & \text{d-glucosio} & \text{pentoso} & \text{d-galattosio} & \text{[H]}
\end{array}
$$

— La formola [I] ci permette pure di ricostruire il processo per il quale la solanina s. si è formata. Il caso non può dirsi del tutto nuovo.

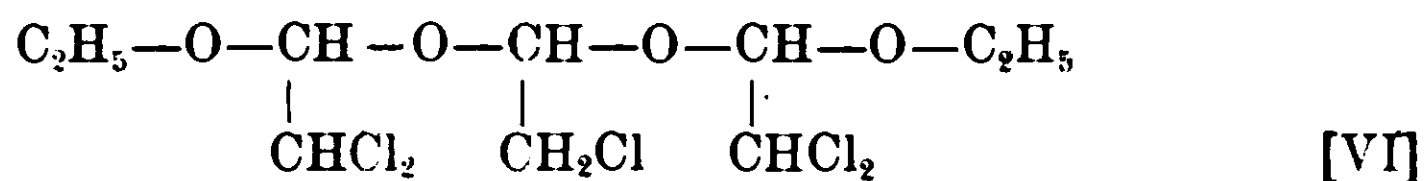
È noto che anche gli alcool si addizionano facilmente alle aldeidi, al posto dell'ossigeno carbonilico, rompendone il doppio legame. I prodotti che ne risultano — alcoolati delle aldeidi — come gl'idrati sono alquanto stabili se l'aldeide è alogenata, tanto che alcuni si possono anche purificare per distillazione a pressione ordinaria; invece quelli delle aldeidi semplici, che pure si formano, riscaldati a circa 100°

si trasformano in acetali. Uno di noi (Oddo) ed E. Mameli ([1]) nel 1903 poterono preparare l'etilalcoolato della bicloroacetaldeide [III] p. e. 109,5-111°, mescolando nei rapporti molecolari l'aldeide acetica biclorurata con alcool assoluto e frazionando il prodotto ottenuto all'ebollizione a pressione ordinaria:

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHCl_2 \end{array} + C_2H_5OH = \begin{array}{l} C_2H_5-O-CH-OH \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad CHCl_2 \end{array} \qquad [III]$$

Mostrarono che col riposo si decompone, dando principalmente idrato di bicloroaldeide [IV] ed acetale biclorurato [V]:

$$2\ \begin{array}{l} C_2H_5-O-CH-OH \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad CHCl_2 \end{array} = \begin{array}{l} HO-CH-OH \\ \qquad | \\ \quad CHCl_2\ [IV] \end{array} + \begin{array}{l} C_2H_5-O-CH-O-C_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad CHCl_2 \end{array} \qquad [V]$$

e che lo stesso avviene per prolungata ebollizione.

Trovarono inoltre che assieme a questa decomposizione si compie una condensazione alla quale partecipa l'idrato prodottosi in primo tempo, e si genera una bella sostanza bianca, cristallizzata in lunghi aghi splendenti, sottili, la cui composizione centesimale e la grandezza molecolare corrisposero alla formola del seguente acetale triplo:

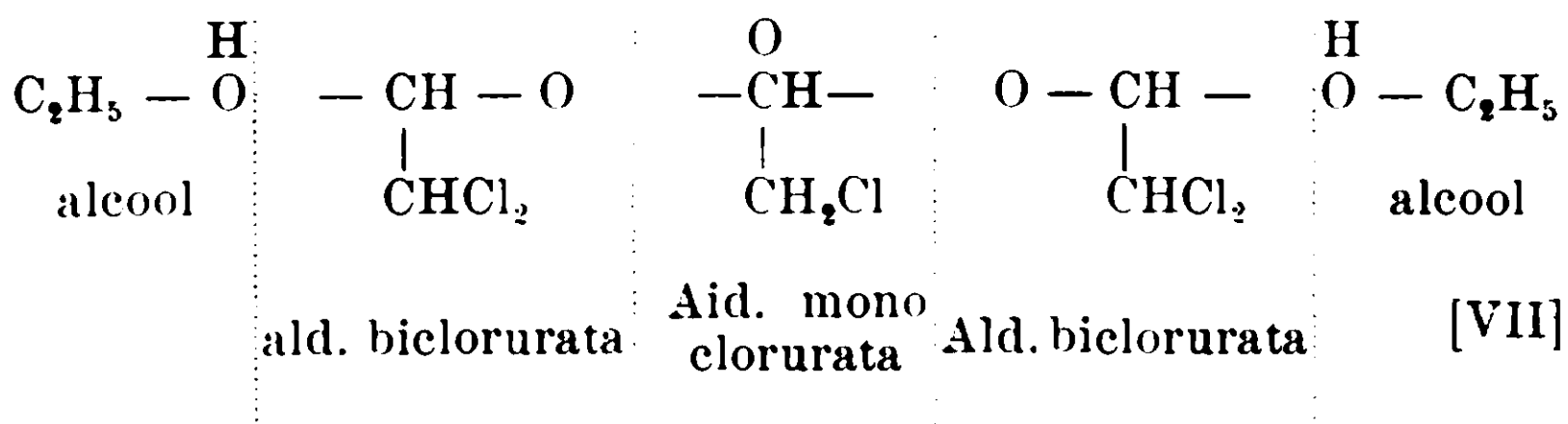
$$\begin{array}{l} C_2H_5-O-CH-O-CH-O-CH-O-C_2H_5 \\ \qquad\qquad | \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\quad CHCl_2 \quad CH_2Cl \quad CHCl_2 \end{array} \qquad [VI]$$

È un prodotto che s'idrolizza, sebbene non molto facilmente, rigenerando aldeide biclorurata, osservata da loro, ed anche alcool etilico trovato ora da noi ([2]). Non si ebbe materiale sufficiente per

([1]) Gazz. chim. ital. XXXIII, II, 403.

([2]) Per questa ricerca potemmo utilizzare gr. 0,1 di questo acetale triplo, che uno di noi (Oddo) aveva portato via da Cagliari, dove aveva fatto quel lavoro, e conservato. Messo a ricadere per 4 ore con cc. 20 di H_2SO_4 al 5 % rimase indecompoto; venne idrolizzato invece dalla soluzione solforica al 10 %: dopo 2 ore e mezza di ebollizione ne restava ancora una gocciolina al fondo ed il resto era passato in soluzione Questa soluzione riduce il reattivo di Tollens e contiene tracce di cloro ionico.

Per la ricerca dell'alcool parte del liquido, previa neutralizzazione con K_2CO_3, venne distillato raccogliendo i primi cc., sui quali vennero compiti i seguenti saggi. Assicurata l'assenza di reazione aldeidica nel distillato, porzione di questo, acidificato con H_2SO_4, ridusse del K_2CrO_7 aggiunto sino a leggera tinta gialla, con formazione d'aldeide, riconosciuta esponendovi una cartina di nitroprussiato sodico e piperidina, che assunse

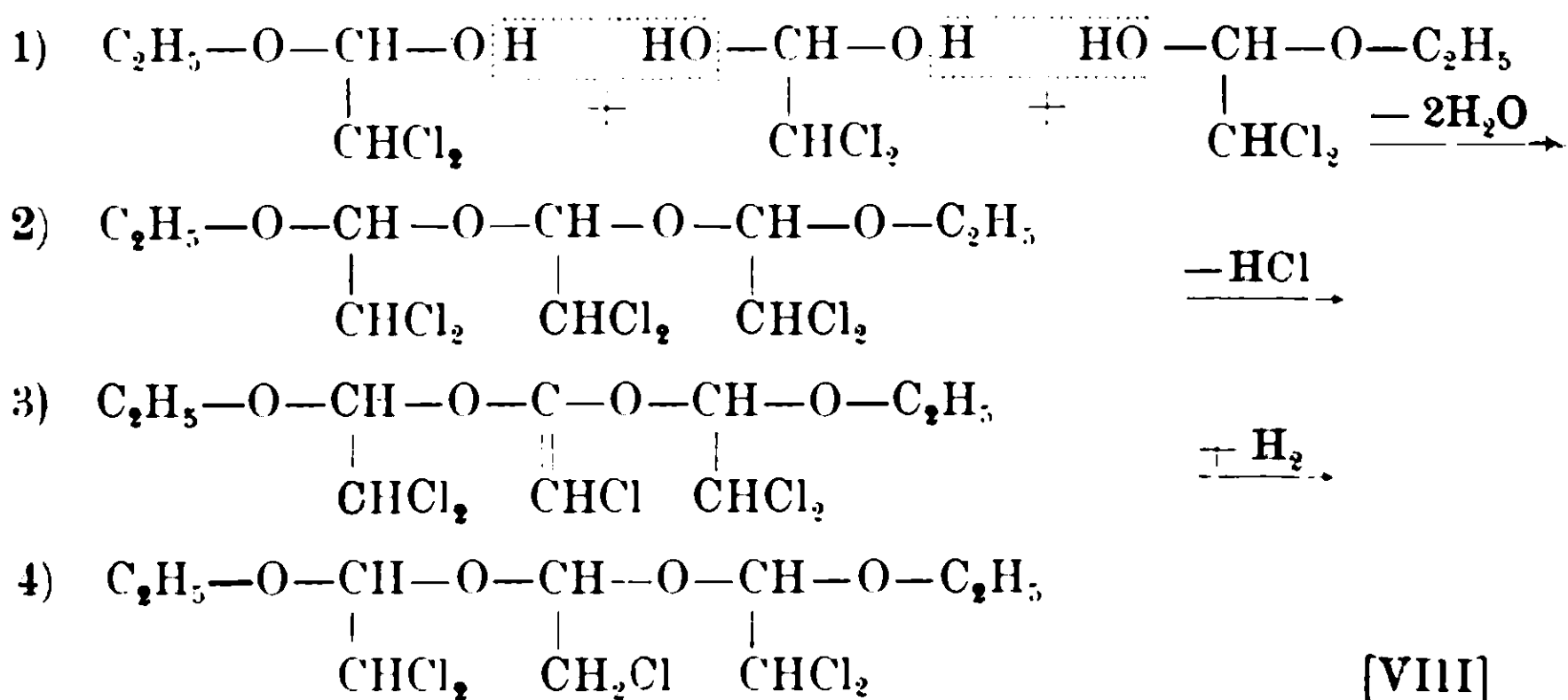
ricercare anche l'aldeide monoclorurata. L'idrolisi si può rappresentare con lo schema:

C_2H_5-O H	$-CH-O$	$-CH-$ O	$O-CH-$	H $O-C_2H_5$
alcool	$CHCl_2$	CH_2Cl	$CHCl_2$	alcool
	ald. biclorurata	Aid. mono clorurata	Ald. biclorurata	[VII]

O. e M. ne interpretarono il processo di formazione a questo modo:

1) $C_2H_5-O-CH(CHCl_2)-O\,H$ + $HO-CH(CHCl_2)-O\,H$ + $HO-CH(CHCl_2)-O-C_2H_5$ $\xrightarrow{-2H_2O}$

2) $C_2H_5-O-CH(CHCl_2)-O-CH(CHCl_2)-O-CH(CHCl_2)-O-C_2H_5$ $\xrightarrow{-HCl}$

3) $C_2H_5-O-CH(CHCl_2)-O-C(=CHCl)-O-CH(CHCl_2)-O-C_2H_5$ $\xrightarrow{+H_2}$

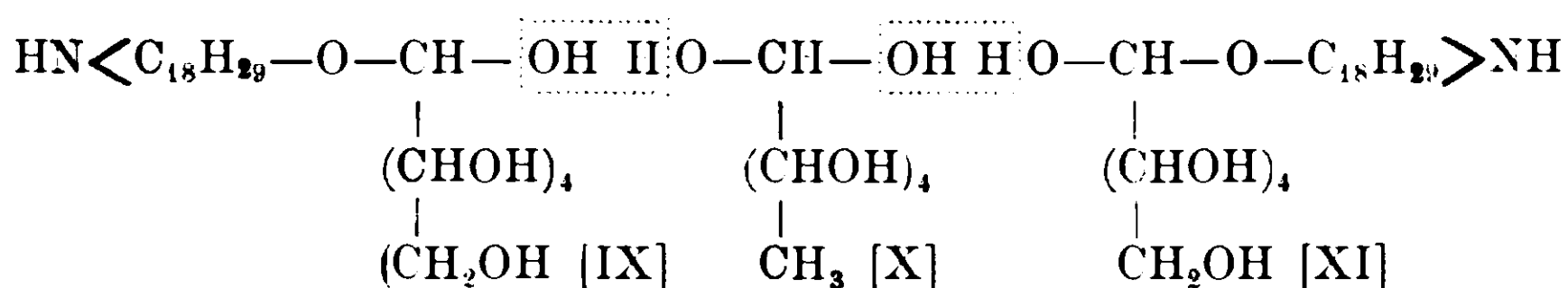
4) $C_2H_5-O-CH(CHCl_2)-O-CH(CH_2Cl)-O-CH(CHCl_2)-O-C_2H_5$ [VIII]

L'eliminazione di HCl da 2) trovava riscontro nella trasformazione, per ebollizione prolungata, dell'etere etilico triclorurato $CHCl_2.CHCl.O.C_2H_5$ in etere 2 . 2 bicloroviniletilico $CCl_2{:}CH.O.C_2H_5$ che loro descrivono nella medesima memoria (p. 384). La riduzione del prodotto 3) in 4) dava spiegazione dell'alta percentuale d'H ottenuta all'analisi di 4,72: poichè si calcola per 3) 3,99 e per 4) 4,54. Trattandosi di una sostanza che si forma in piccola quantità, ed in un miscuglio di sostanze facilmente ossidabili nulla di strano che ciò sia avvenuto.

Tutti questi fatti abbiamo voluto richiamare perchè la formola della solanina s. [I] viene a risultare del tutto analoga a quella [VI] dell'acetale alogenato triplo di O. e M.; e analoghi pure i processi.

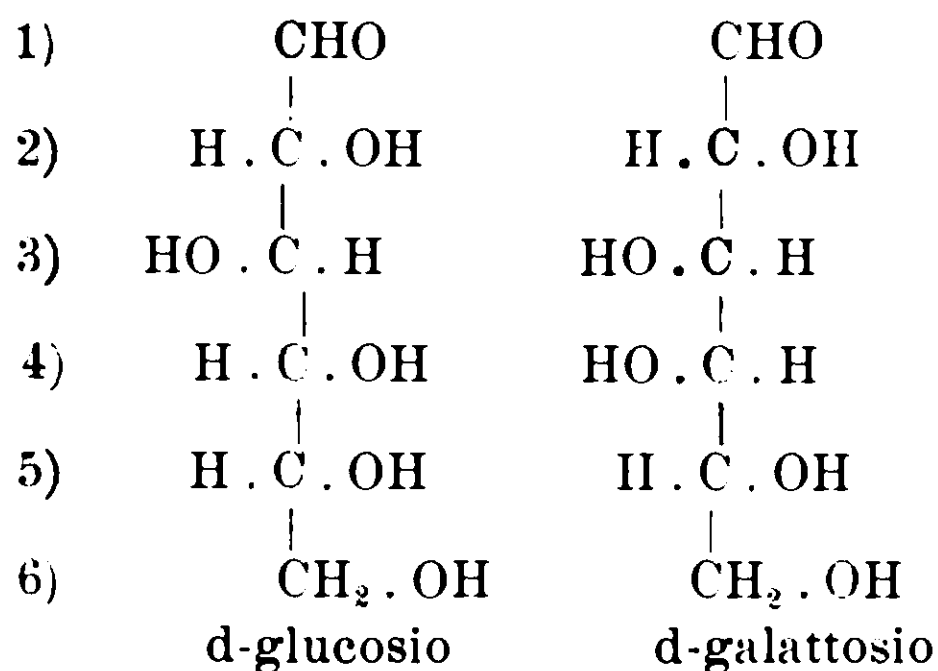
colorazione azzurra (reazione di Simon-Rimini). Altra porzione venne trattata con I in presenza di KOH a caldo; dopo un giorno di riposo si ebbe un residuo assai tenue, in cui si mise in evidenza l'iodoformio con fenato potassico (reaz. di Lustgarten). Sia in un caso che nell'altro le reazioni furono assai deboli.

d'idrolisi [II] e [VII] di questi due prodotti, apparentemente così disparati.

Ne viene quindi l'ipotesi che uguale debbaessere pure il processo di formazione. Se così è, si dovrebbe ammettere che anzitutto la solanidina, essendo un alcool, avesse dato col d-glucosio e col d-galattosio in primo tempo il rispettivo alcoolato [IX] e [XI]; i quali con l'idrato del terzo zucchero [X] si sono poi condensati allo stesso modo che la 1) di [VIIi] per dare senz'altro la solanina s:

$$\begin{array}{l} HN{<}C_{18}H_{29}-O-\underset{\substack{|\\(CHOH)_4\\|\\CH_2OH\ [IX]}}{CH}-OH\ H\,O-\underset{\substack{|\\(CHOH)_4\\|\\CH_3\ [X]}}{CH}-OH\ H\,O-\underset{\substack{|\\(CHOH)_4\\|\\CH_2OH\ [XI]}}{CH}-O-C_{18}H_{29}{>}NH \end{array}$$

— L'esperienza dirà se l'analogia non vada spinta ancora più oltre sino a diventare completa. Qualche previsione in questo senso si può fare per la presenza del metile nel terzo zucchero e per quanto risulta dal confronto delle formole steriche del d-glucosio e del d-galattosio.

Difatti la struttura del d-glucosio differisce nello spazio da quella del d-galattosio soltanto per l'orientamento diverso di -H e -OH nel 4° a t. di C. a partire dall'estremità-CHO, come mostrano i seguenti schemi:

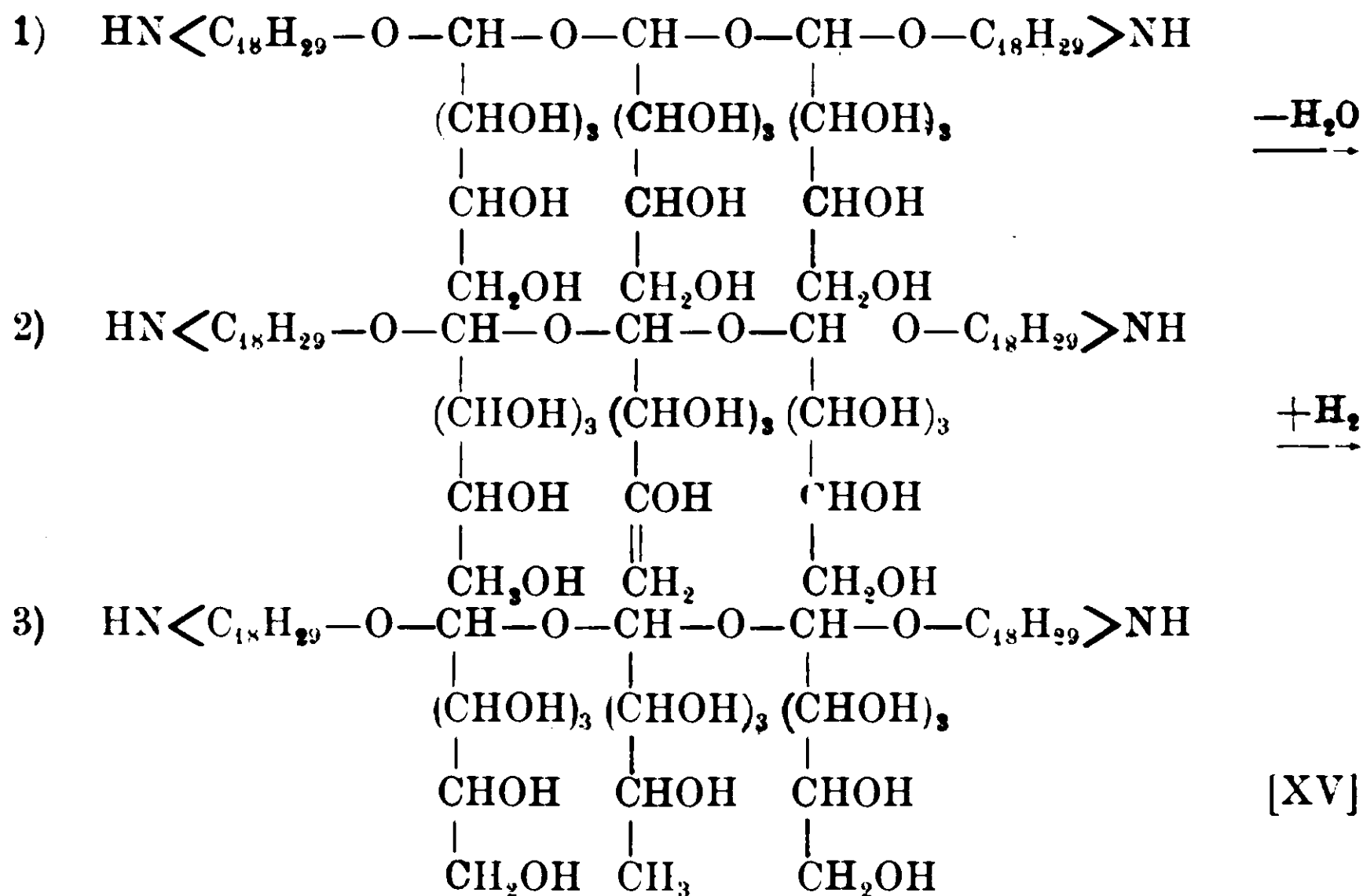
	d-glucosio	d-galattosio
1)	CHO	CHO
2)	H . C . OH	H . C . OH
3)	HO . C . H	HO . C . H
4)	H . C . OH	HO . C . H
5)	H . C . OH	H . C . OH
6)	CH_2 . OH	CH_2 . OH

È probabile quindi che l'esoso di origine al quale si addiziona la solanidina per dare l'alcoolato sia soltanto uno dei due; e che durante la condensazione successiva una metà di esso subisca in quell'atomo di carbonio la nota trasposizione speculare (1).

(1) Tale trasposizione speculare potrebbe avvenire per eliminazione di due mol. di H_2O dall'alcoolato dello zucchero di origine [XII]. Si sarebbe così formato temporaneamente il composto ciclico [XIII] a doppio legame che, riacquistando quelle due molecole di acqua in una metà in

L'analogia riscontrata con l'acetale triplo di O. e M. ci permette di estendere questa ipotesI anche al terzo zucchero ed ammettere cioè che anch'esso originariamente era uguale ad uno degli altri due; ma che poi si fosse trasformato in un metilpentoso per eliminazione di H_2O e successiva riduzione, passando per stadii analoghi alla 3) e alla 4) di [VIII] cioè:

1) HN<$C_{18}H_{29}$—O—CH—O—CH—O—CH—O—$C_{18}H_{29}$>NH
(CHOH)$_3$ (CHOH)$_3$ (CHOH)$_3$ | CHOH CHOH CHOH | CH_2OH CH_2OH CH_2OH $\xrightarrow{-H_2O}$

2) HN<$C_{18}H_{29}$—O—CH—O—CH—O—CH O—$C_{18}H_{29}$>NH
(CHOH)$_3$ (CHOH)$_3$ (CHOH)$_3$ | CHOH COH CHOH | CH_2OH CH_2 CH_2OH $\xrightarrow{+H_2}$

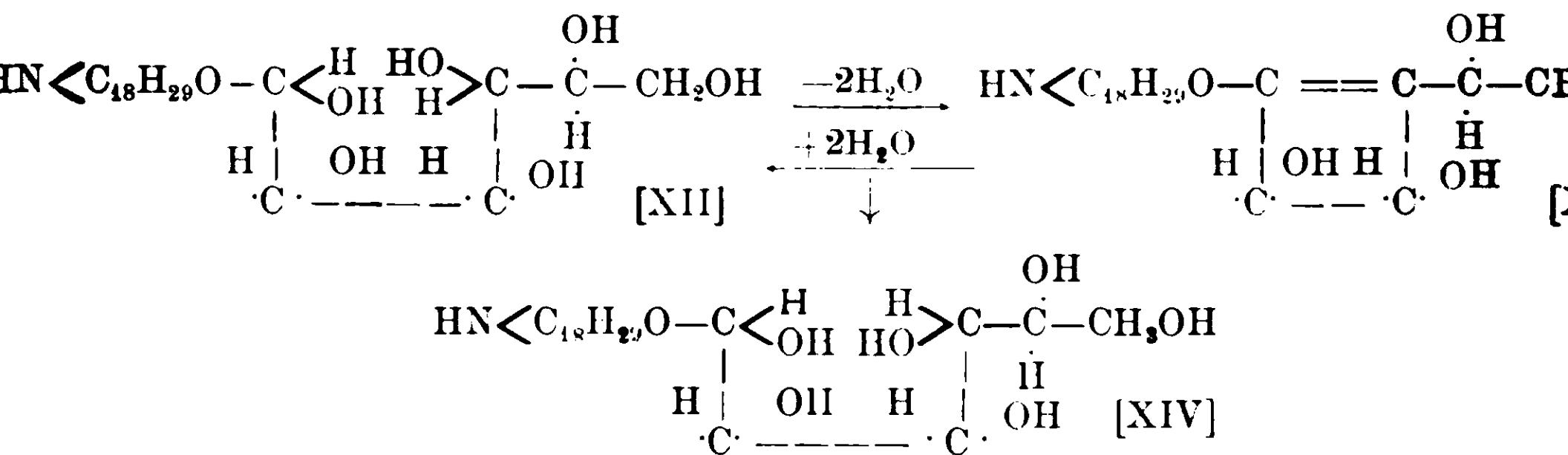
3) HN<$C_{18}H_{29}$—O—CH—O—CH—O—CH—O—$C_{18}H_{29}$>NH
(CHOH)$_3$ (CHOH)$_3$ (CHOH)$_3$ | CHOH CHOH CHOH | CH_2OH CH_3 CH_2OH [XV]

La sola differenza dalla formazione dell'acetale triplo di O. e M. resterebbe data allora dal fatto che nella solanina s. la parte termi-

---

forma speculare che nell'altra, avrebbe dato i due idrati [XIV] e [XVII] e quindi gli zuccheri corrispondenti d-glucosio e d-galattosio:

HN<$C_{18}H_{29}$O—C<(H, OH) (HO, H)>C—C(OH)(H)—CH_2OH [XII] $\xrightarrow{-2H_2O}$ / $\xleftarrow{+2H_2O}$ HN<$C_{18}H_{29}$O—C==C—C(OH)(H)—CH... [
(H | OH H | OH; ·C·———·C·)

↓

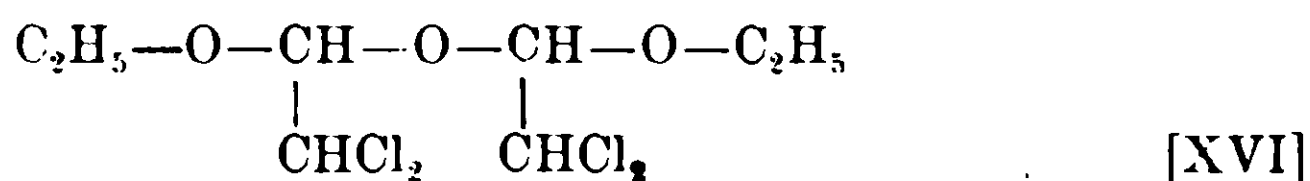
HN<$C_{18}H_{29}$O—C<(H, OH) (H, HO)>C—C(OH)(H)—CH_2OH [XIV]
(H | OH H | OH; ·C·———·C·)

In questo ed in tutti i casi analoghi di addizione di una mol. di alcool all'at. di C carbonilico della mol. zuccherina per semplicità non si è tenuto conto in tutta questa memoria (perchè non ha influenza sulla natura dei ragionamenti che vi si svolgono) del fatto che si possono formare i due antipodi cis e trans, che altri indica con α e β.

naie della molecola zuccherina, che ha subito tali trasformazioni, è lontana dagli atomi di ossigeno etereo che concatenano le varie parti della molecola stessa ([1]).

In questa interpretazione della costituzione della solanina s. come acetale triplo vi è solo di arbitrario il posto che si è assegnato nella [I] a ciascuno dei tre zuccheri che ne derivano dall'idrolisi.

— Altre ipotesi sulla costituzione glucosidica della solanina s. non sono possibili, data quella equazione d'idrolisi. È da escludere difatti che possa provenire da condensazione delle due mol. di solanidina con una mol. di un disaccaride e lo zucchero rimanente; ovvero con una mol. di un trisaccaride. In tali casi, poichè la mol. di detti polisaccaridi rappresenta già un'anidride, all'idrolisi della solanina s. non sarebbe bastata una sola mol. di acqua.

Non sarà inutile rammentare ancora, prima di andare oltre, che O. e M. nella citata memoria, la quale, nella mancanza in letteratura di studi altrettanto completi, inopinatamente viene ad assumere valore direttivo anche in queste ricerche, constatarono che dall'alcoolato oltre i due acetali semplice [V] e triplo [VI] si forma pure l'acetale doppio:

$$\begin{array}{l} C_2H_5{-}O{-}\underset{\displaystyle CHCl_2}{\underset{|}{CH}}{-}O{-}\underset{\displaystyle CHCl_2}{\underset{|}{CH}}{-}O{-}C_2H_5 \end{array} \qquad [XVI]$$

che conviene tener presente, perchè non è improbabile che a questo tipo possano appartenere altre solanine.

É facile vedere come le considerazioni esposte aprano il campo alla preparazione artificiale di alcaloidi glucosidi analoghi alla solanina s.

Le vie per le quali vi si può pervenire sono due: la prima è l'idrolisi parziale sia della soluzione s. sia di quelle altre solanine che, com'essa, conterranno nella molecola due o più zuccheri diversi.

L'altra via è la sintesi, che si potrà raggiungere impiegando le due solanidine s. e t, note finora ([2]), ovvero altre basi alcooliche, quali p. es. la tropigenina e la granatolina.

([1]) Tale lontananza verrebbe a sparire se si ammette la formazione del prodotto ciclico intermedio [XIII] indicato nella annotazione precedente.

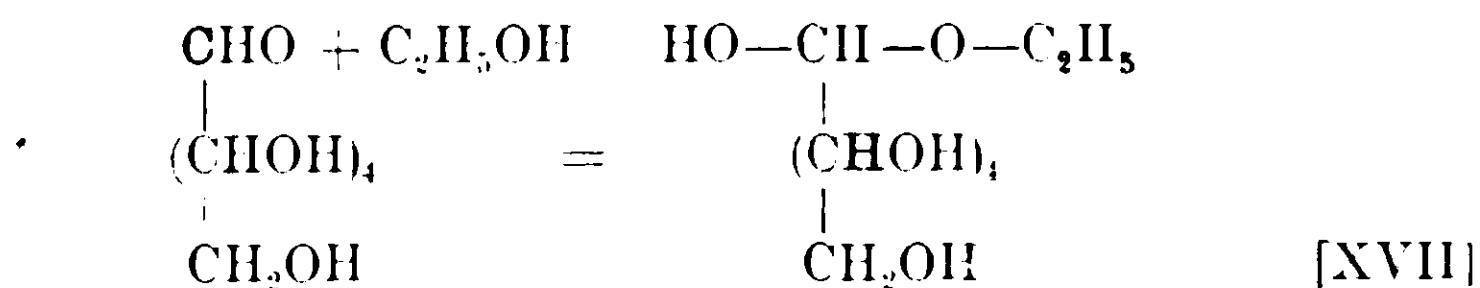
([2]) Durante la compilazione di questa memoria una terza solanina e relativa solanidina hanno descritto F. Tutin e H. Clewer (Journ. Chem. Soc. London (1914), 559) ricavato dal Solanum augustisolium dell'America del Sud.

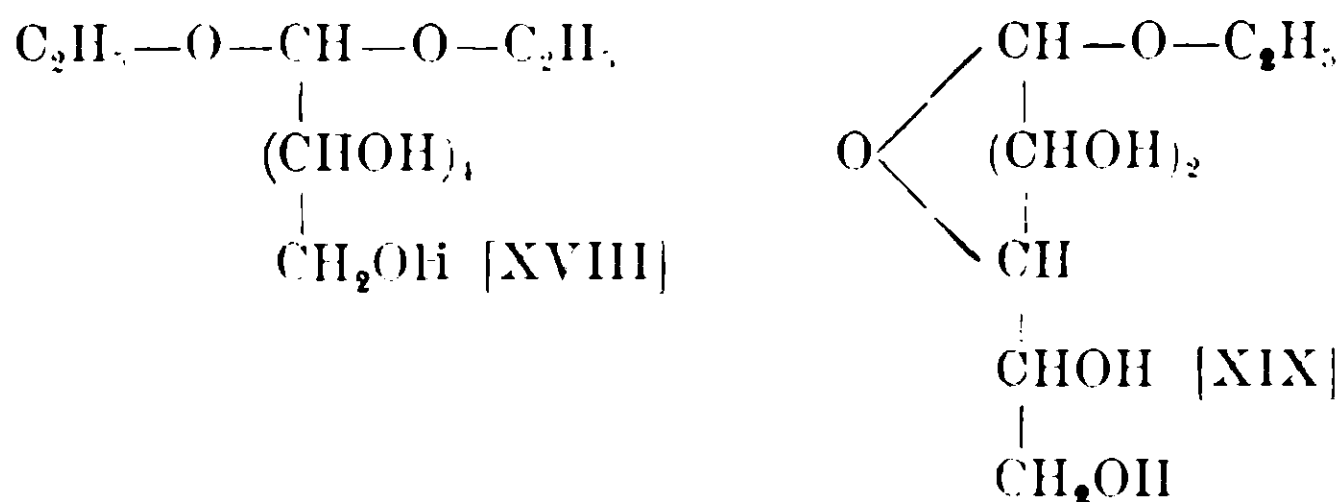
In un prossimo lavoro sperimentale descriveremo i primi risultati ottenuti da noi finora in una direzione e nell'altra. Valga questo annunzio a pigliar data.

La formazione di acetali era stata osservata finora nel gruppo dei glucosidi non basici e soltanto tra quelli preparati artificialmente per azione dell'acido cloridrico sulla soluzione di un esoso in un alcool.

È questo il noto processo di sintesi degli eteri monoalogenati di Wurtz e Frappolli ([1]), che uno di noi (Oddo) adottò con buoni risultati sia nel citato lavoro con E. Mameli (p. 392) che in un altro successivo in collaborazione con G. Cusmano ([2]) per la sintesi di parecchi eteri polialogenati ottenuti per azione diretta del cloro sugli eteri; e che E. Fischer ([3]) aveva già da tempo applicato felicemente, modificandolo poi, appunto alla sintesi dei glucosidi, ottenendoli esenti di alogeno.

Delle reazioni che avvengono non è stata fornita l'interpretazione. Evidentemente è identica a quelle che abbiamo riportato sopra. In un primo tempo è da ammettere che anche in questo caso si formi l'alcoolato:

$$\begin{array}{l} CHO + C_2H_5OH \\ \quad | \\ (CHOH)_4 \\ \quad | \\ CH_2OH \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} HO-CH-O-C_2H_5 \\ \qquad | \\ \quad (CHOH)_4 \\ \qquad | \\ \quad CH_2OH \end{array} \qquad [XVII]$$

Questo poi elimina una molecola di acqua o con un'altra molecola di alcool, formando l'acetale [XVIII], ovvero internamente nella sua molecola tra gli ossidrili 1-4 secondo Fischer, 1-2 secondo Marchlewski ([4]), dando il vero glucoside [XIX] spesso nelle due forme cis e trans (α e β di Fischer):

$$\begin{array}{l} C_2H_5-O-CH-O-C_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad (CHOH)_4 \\ \qquad\quad | \\ \qquad CH_2OH \quad [XVIII] \end{array} \qquad \begin{array}{l} \quad\ \diagup CH-O-C_2H_5 \\ \quad\ \ \ \ | \\ O \langle \ \ (CHOH)_2 \\ \quad\ \ \ \ | \\ \quad\ \diagdown CH \\ \quad\ \ \ \ | \\ \quad\ \ CHOH \quad [XIX] \\ \quad\ \ \ \ | \\ \quad\ \ CH_2OH \end{array}$$

([1]) Comptes Rendus, XLVII, 418.
([2]) Gazz. chim. ital., XLI, II, 224 (1911).
([3]) Berichte, *26*, 2400 (1893); *27*, 2478; *28*, 1145; 1. 1. L. Van Rijn, Die Glykoside, Berlin 1900.
([4]) Journ. Chem. Soc., 63, 1137 (1893).

L'acetale riscaldato con soluzione alcoolica diluita di acido si trasforma nei due glucosidi, e viceversa [1], costituendo i tre prodotti i fattori di un stistema che tende all'equilibrio.

Questi processi sono dunque tutti della medesima natura. In essi il numero delle molecole di acqua che si addizionano nell'idrolisi (tenendo anche conto di quelle così dette di cristallizzazione), riferito alle molecole di alcool che si formano, basta ad indicare la natura del prodotto ed a far prevedere le poche variazioni di comportamento che si riscontrano negli altri due tipi [2]. In tutti i casi si potrà dire di trovarsi in presenza di un alcoolato se per l'idrolisi non sarà occorsa alcuna molecola di acqua; sarà un acetale vero e proprio, cioè con due radicali eterei in catena aperta, se alla formazione di due molecole di alcool concorre una sola molecola di acqua. In tal caso il numero delle molecole dello zucchero 1-2-3 etc. dirà se si tratti rispettivamente di acetale semplice, doppio o triplo, come nella solanina s. ecc. Sarà infine un glucoside vero e proprio, cioè con un ossigeno etereo che chiude un nucleo e l'altro in catena aperta, se per ogni molecola di alcool che si ottiene nell'idrolisi ne è stata assorbita pure una di acqua.

Sono tre tipi di composti diversi che tendono a formarsi, di cui non è improbabile si riscontri quello di alcoolato anche tra i polisaccaridi, che nessuno finora ha preso mai in considerazione. Così p. es., nei disaccaridi, mentre il saccarosio è anidro, il lattosio, il maltosio ed altri cristallizzano con una mol. di H_2O, che perdono difficilmente, a circa 130°. Se si vuole ammettere che quest'acqua nell'uno e nell'altro zucchero vada a formare l'idrato dell'unica funzione aldeidica che quelle molecole contengono, il dubbio finisce di sussistere nel melibioso delle cui due mol. di H_2O di cristallizzazione una può dare l'idrato del gruppo aldeidico e l'altra l'alcoolato.

Per necessità numerica il vero tipo acetalico, che, come abbiamo visto, risulta dalla condensazione di tre molecole, nei disaccaridi non esiste. Dal tipo alcoolato si passa quindi senz'altro a quello glucoside.

Ritorna invece la possibilità della formazione di questi tre tipi distinti a partire dai trisaccaridi; e con procedimenti e formole del

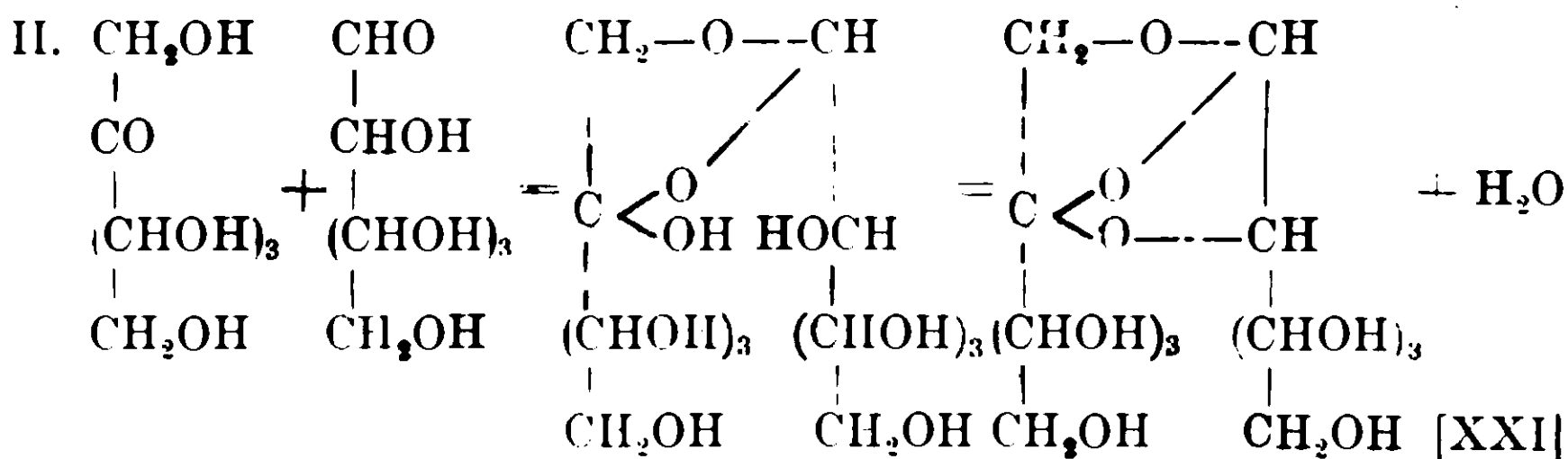
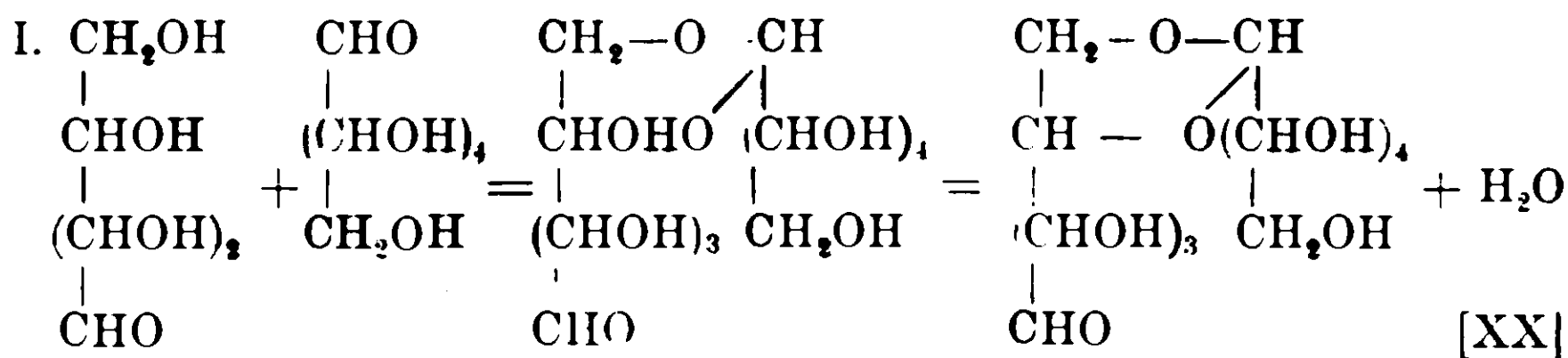
(1) Berichte, *28*, 1146 (1895).

(2) Vedi G. Oddo e G. Cusmano, Condensazioni aldeidiche per mezzo degli alogenati. Gazz. chim. ital., XLI, II. 246 (1911).

tutto analoghe a [III] e [XVII] per gli alcoolati, [V] e [XVIII] per gli acetali semplici, [XIX] per i glucosidi ([1]).

— Oltre che a questi tre tipi di corpi, due molecole di esosi possono dare origine a composti eterei mono ovvero biciclici, sempre coi medesimi meccanismi di addizione prima, ed eliminazione di acqua poi, come p. es.:

```
I. CH2OH     CHO      CH2—O  CH          CH2—O—CH
   |         |        |     /|           |    /|
   CHOH    (CHOH)4    CHOHO (CHOH)4      CH — O(CHOH)4
   |      +  |      = |      |        =  |      |        + H2O
  (CHOH)2   CH2OH    (CHOH)3 CH2OH      (CHOH)3 CH2OH
   |                  |                  |
   CHO                CHO                CHO                [XX]

II. CH2OH    CHO       CH2—O——CH             CH2—O——CH
    |        |                /  |           |     /  |
    CO       CHOH      |     /   |           |    /   |
    |      + |       = |  O      |        =  |  O     |      + H2O
   (CHOH)3  (CHOH)3    C <OH    HOCH         C <O——— CH
    |        |         |         |           |        |
    CH2OH    CH2OH    (CHOH)3  (CHOH)3     (CHOH)3  (CHOH)3
                       |         |           |        |
                       CH2OH     CH2OH       CH2OH    CH2OH  [XXI]
```

Ma intorno al complesso problema dei polisaccaridi vogliamo limitarci per ora a questi pochi cenni, a dimostrare quanto poco attendibili ed arbitrarie debbano ritenersi numerosi giudizi e formole che attualmente si riscontrano di essi nei vari trattati.

Ne rimandiamo un più minuzioso esame di distinzione a miglior tempo, quando altre occupazioni ci permetteranno di accompagnarlo con adatte ricerche sperimentali.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale dell'Università, luglio 1914.

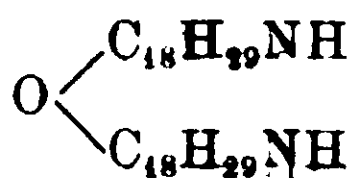
([1]) Vedi pure E. Fischer, Berichte, *46*, 3281, nota (1913).

Sulla Solanidina Sodomaeum
ed alcuni suoi prodotti di disintegrazione

Nota IX di GIUSEPPE ODDO e MARCELLO CESARIS

sulla solanina s.

I

Etere della solanidina s.

Nella purificazione della solanidina s. dopo averne cristallizzato più volte il cloridrato dall'alcool a 95° con l'aggiunta sempre d'un po' di acido cloridrico, mettendo poi la base in libertà e continuando a purificarla nel modo descritto da uno di noi (Oddo) e Ferrari [1], abbiamo riscontrato talvolta tracce di una sostanza che fonde a temperatura inferiore, da principio ne abbassa notevolmente il p. f. e viene a raccogliersi nelle acque madri.

Lavorando con quantità piuttosto notevoli di materiale siamo riusciti a separarla ed inoltre ad ottenere i due prodotti facilmente allo stato puro nel seguente modo.

La solanidina ricavata dal cloridrato sudetto e passata, come ivi è descritto, una sola volta in soluzione in etere anidro, per liberarla di ogni traccia residuale di solanina, dopo averla essicata si si fa bollire a ricadere a più riprese con etere di petrolio, nel quale è assai poco solubile, sino a discioglierla completamente, salvo eventuali tracce di sostanze minerali che potesse contenere.

Dalle varie frazioni di soluzioni filtrate, col raffreddamento e col riposo, si separa la solanidina cristallizzata in bellissimi aghi prismatici, lunghi anche cm. uno e mezzo. Con un solo di questi trattamenti il prodotto fonde a circa 195-196°, anche se prima fondeva a temperatura alquanto più bassa; e con un secondo a 200°. In seguito non va più oltre. La solanidina che così si ottiene molto presto allo stato puro, presenta, assieme a tutti i caratteri, anche la composizione che ne avevamo dato, come indica la seguente analisi:

(1) 5a, 539.

Sostanza essiccata alla stufa a 105° gr. 0,2047: CO_2 gr. 0,5829; H_2O gr. 0,2018.

Trovato %		Calcolato per $C_{18}H_{31}NO$
C	77,66	77,98
H	11,04	11,19

Ne determinammo il potere rotatorio, che ancora non ci era noto. La soluzione benzenica alla concentrazione di 1,5 % in tubo di cm. 20 diede il valore medio di $\alpha_D = -2,27'$, da cui si ricava:

$$[\alpha]_D = -81,23'$$

Tutte le acque madri riunite e concentrate per distillazione fornirono nuova quantità di solanidina. Le ultime acque madri, concentrate ulteriormente, lasciarono separare un prodotto cristallizzato pure in aghi, ma di aspetto e caratteri diversi dalla solanidina, a p. f. circa 175°. Ricristallizzandolo ripetutamente dal medesimo solvente il p. f. salì a 176-177° e poi rimase tale.

Così purificato diede i risultati delle due analisi I e II riportate qui appresso.

L'etere di petrolio però, mentre ne permette la separazione, non è il solvente più adatto per purificarlo, poichè in esso è troppo solubile. In modo più conveniente e rapido, si raggiunge questo scopo impiegando come solvente l'alcool, nel quale, il nuovo corpo al contrario che nell'etere di petrolio, è meno solubile della solanidina. Dall'alcool si separa cristallizzato in lamelle prismatiche, oblunghe, quasi aghiformi, disposte in aggregati spesso concentrici, dotate di lucentezza ancor più viva di quella della solanidina. Due o tre cristallizzazioni sono sufficienti per ottenerlo puro.

Le analisi diedero risultati concordanti sia col prodotto cristallizzato esclusivamente dall'etere di petrolio e disseccato alla stufa (I e II), sia con quello di cui si completò la purificazione dall'alcool e si fece l'essiccamento nel vuoto (III. IV. V.).

I. Sostanza gr. 0,1954: CO_2 gr. 0,5790 e H_2O gr. 0,1911
II. » » 0,2295: CO_2 gr. 0,6793 e H_2O gr. 0,2242
III. » » 0,1866: CO_2 gr. 0.5534 e H_2O gr. 0,1807
IV. » » 0,2100: N cc. 10,0 a 13° e 757 mm. di Hg.
V. » » 0,1833: N cc. 8,7 a 13° e 758 mm. di Hg.

	Trovato %						Calcolato per $C_{36}H_{60}N_2O$
	I	II	III	IV	V	Media	
C	80.81	80,73	80,88	—	—	80,81	80,52
H	10,95	10,94	10,84	—	—	10,91	11,27
N	—	—	—	5,54	5,56	5,55	5,22

Nella determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico si ebbero i seguenti risultati:

1. In soluzione benzolica:

	Concentr.	Abb. term.	Peso molec.
1ª	1,09	0°,146	373
2ª	1,94	0°,246	394

Calcolando la 2ª isolatamente:

0,85	0°100	425

Per $C_{36}H_{60}N_2O$ si calcola M = 536,5. I più bassi valori ottenuti sono da attribuirsi a formazione di cristalli misti.

2. In soluzione acetica:

	Concentr.	Abb. term.	Peso molec.
1ª	0,89	0°140	248
2ª	2,42	0°370	255

Calcolando la 2ª isolatamente:

1,53	0°,23	259

Il peso molecolare risulta quasi la metà del calcolato. È un fatto questo degno di nota, data la non dubbia natura della sostanza in esame. Esso fa supporre che l'ac. acetico abbia agito da dissociante ed elettroliticamente, perchè diluendo con acqua ed alcalizzando si è riottenuta la base inalterata. Merita quindi di essere ulteriormente illustrato con lo studio del comportamento di altre sostanze bibasiche in questo solvente.

L'etere della solanidina s. fonde come si è detto, a 176–177° senza decomposizione. É solubile, oltre che in alcool ed in etere di petrolio, in benzolo (assai), in etere, in ligroina.

I suoi sali con gli acidi nitrico, solforico, cloridrico, acetico sono ancora più insolubili di quelli della solanidina.

Versando sull'acido solforico concentrato un po' della sua soluzione alcoolica, nel punto di separazione dei due liquidi si forma un anello colorato prima in giallo, poi aranciato. che dal lato del-

l'alcool è roseo. Mescolando si ha colorazione giallo bruna di tutta la massa, che va intensificandosi col tempo, mentre si manifesta una decisa fluorescenza verde.

Al pari della solanidina presenta potere rotatorio sinistrogiro, ma in grado più spiccato; in soluzione benzenica alla concentrazione di 1,5 % ed in tubo da cm. 20 alla luce del sodio dà la deviazione $\alpha_D = -4^\circ, 16'$, da cui si ricava:

$$[\alpha]_D = -141^\circ,5'$$

Per azione dell'acido cloridrico concentrato al 10 % con un'ebollizione prolungata per circa 10 ore è rimasto inalterato.

Preparazione diretta dell'etere della solanidina s.

Poichè abbiamo constatato finora la presenza dell'etere della solanidina s. soltanto nel caso in cui se ne fosse cristallizzato il cloridrato in presenza di ac. cloridrico, si è pensato che esso, anzichè preesistere, si formasse durante quel processo di purificazione, per la nota azione eterificante che quest'acido cloridrico libero esercita sugli alcooli primari (1) o secondari (2).

Abbiamo cercato quindi di ottenerlo dalla solanidina che ne era stata privata da ogni traccia nel modo che abbiamo descritto, ed abbiamo raggiunto lo scopo in condizioni diverse, però finora sempre con scarsi rendimenti. Il metodo di separazione usato fu sempre quello descritto. Ecco i risultati delle varie esperienze.

a) Anzitutto si fece ricadere per 48 ore circa gr. 1 di solanidina s. ben polverizzata con soluzione acquosa di ac. cloridrico al 2 % in eccesso, nel quale, come si sa, è insolubile. Non riuscimmo a separare alcuna traccia di etere. É da escludere quindi che si formi durante l'idrolisi della solanina.

b) Si sciolse circa gr. 1 di solanidina in soluzione alcoolica di acido cloridrico al 5 %, allo scopo di ripetere presso a poco le condizioni che si hanno da principio nella purificazione del cloridrato nel modo sudetto, e si fece bollire a ricadere per 12 ore. Il liquido dopo breve tempo si colorò in rosso ciliegia chiaro e tale rimase sino alla fine. Scacciato poscia il solvente, dalla base rimessa in libertà si ottenne, assieme alla massima parte di solanidida s. inalterata, una piccolis-

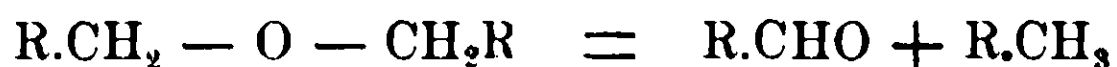
(1) — G. Oddo Gazzetta chim. ital. *31*, *I*, 285 (1901).
(2) — E. Mameli, Ibid. 34, II, 170.

sima frazione a p. f. intorno a 170°, troppo poco per poterla purificare ulteriormente.

c) Il rendimento aumentò riscaldando la medesima soluzione alcoolica-cloridrica in tubo chiuso a 105-110° per 8 ore. All'apertura del tubo si osservò anche in questo caso la colorazione rosso-ciliegia intensa del liquido e col solito frazionamento della base rimessa in libertà si separò dalla solanidina s., rimasta anche in questo caso in massima parte inalterata, una piccola frazione, che purificata ulteriormente dall'alcool, all'aspetto cristallino, alla lucentezza caratteristica ed al p. f. 175-176° si dimostrò identica al suo etere.

d) Il rendimento non ci sembrò sensibilmente superiore operando nelle medesime condizioni dell'esperienza c) coll'aggiunta d'un po' di polvere di solfato stannoso, di cui uno di noi (Oddo [1]) mostrò l'energica azione catalitica che esercita nel processo di eterificazione.

Avendone dimostrata così la provenienza continueremo i tentativi per migliorare il rendimento; poichè sarà interessante potere studiare se quest'etere subisce la decomposizione in composto carbonilico ed idrocarburo:

$$R.CH_2 - O - CH_2R = R.CHO + R.CH_3$$

riscontrata da Cannizzaro nell'etere benzilico e da uno di noi (Oddo) [2] anche in alcuni eteri superiori della serie grassa. Si potrebbe così avere un metodo blando di preparazione di due derivati della solanidina molto utili per le ulteriori ricerche sulla sua costituzione.

Azione dell'acido nitroso sull'etere della solanidina s.

La piccola quantità di etere della solanidina s. di cui potemmo disporre credemmo d'impiegarla meglio per ora per studiarne il comportamento con l'acido nitroso e farne il confronto con quello, di aspetto nuovo, che ne abbiamo descritto per la solanina s. e la solanidina s. (4 a 528 e 5 a 550°).

S'impiegarono per gr. 0,60 di etere della solanidina gr. 0,31 di nitrito sodico e gr. 0,38 di ac. acetico in cc. 40 circa di alcool a 95; cioè un po' più di 4 mol. di nitrito per 1 mol. di etere. Mescolando la soluzione acetica alcoolica della base e quella acquosa alcoolica concentrata del nitrito dopo pochi minuti si ebbe intorbidamento e

(1) — L. c.
(2) — L. c.

separazione di una sostanza bianca, minutamente cristallizzata, la cui quantità va gradadamente aumentando col tempo. Dopo circa tre ore si raccolse su filtro, si lavò prima con alcool e poi con etere. Il prodotto così ottenuto è del tutto bianco anche quando è secco, pesa gr. 0,62 e fonde con decomposizione a circa 205°. E molto poco solubile in alcool comune, per cristallizzarne la quantità ottenuta ne occorsero per la soluzione completa non meno di cc. 250. Da esso però si separa ben cristallizzato in minuti aghetti prismatici, soffici, però non più bianchi ma leggermente colorati in giallo roseo, e così rimangono dopo un'altra cristallizzazione. Il punto di fusione della sostanza sale a 224-225°. con decomposizione, e non è ben netto, poichè parziale fusione si ha già prima di 220°.

Il prodotto così ottenuto si sottopose all'analisi dopo averlo disseccato nel vuoto, e malgrado il leggero ingiallimento che aveva acquistato.

I	Sostanza gr.	0,2008 :	CO_2 gr. 0,5350 e H_2O gr. 0,1848
II	» »	0,1580 :	N cc. 11.0 a 5° e 759 mm. di Hg.
III	» »	0,1870 :	N cc. 13,0 a 3°, 5 e 761 » » »

	Trovato %		
C	72,66	—	-
H	10,31	—	—
N	—	8,24	8,52

Questa composizione corrisponde a quella di un prodotto che risulta da due molecole di etere della solanidina s. con tre molecole di acido nitroso, meno 1 mol., ovvero 2 mol. di acqua, e meglio della loro media. Difatti si calcola per:

$2(C_{18}H_{30}N)_2O.3HNO_2-H_2O =$	$2(C_{18}H_{30}N)_2O.3HNO_2-2H_2O =$
$= C_{72}H_{121}N_7O_7$	$= C_{72}H_{119}N_7O_6$
C 72,24	73,34
H 10,20	10,18
N 8,20	8,33

Si può ritenere che esso sia il primo di questi due prodotti, ma che durante la cristallizzazione si trasformi in parte nel secondo, col relativo coloramento della massa, che abbiamo notato, o viceversa; cioè sempre un miscuglio dell'uno o dell'altro termine [1].

[1] Fatto analogo della formazione di prodotto di composizione un po' variabile nelle varie preparazioni, pur mantenendo apparentemente uguali

Notevole è il comportamento di questa sostanza. Trattata con soluzione solforica di difenilammina non dà colorazione azzurra, ma si discioglie con colorazione giallo-bruna (assenza di ac. nitroso ed ac. nitrico).

Trattata col reattivo di Liebermann a freddo non presenta la nota reazione colorata caratteristica dei nitrosoderivati; bensì dà a freddo soluzione colorata in rosso-bruno, che, versando in acqua fredda, diventa appena giallo-pallida ed alcalinizzando passa al verdognolo assai debole. Sciogliendone piccola porzione in alcool ed acidificando con acido acetico, per aggiunta di una soluzione di KI non si osserva liberazione di iodio.

Comportamento analogo rispetto a queste reazioni abbiamo descritto pel corrispondente composto della solanina s. e descriveremo per quello della solanidina s. qui appresso, da noi chiamati temporaneamente azosolanina s. ed azosolanidina s.

Però, a differenza di questi due prodotti, sia per azione degli acidi che per quella degli alcali da questo nuovo composto azotato si riottenne l'etere della solanidina inalterato.

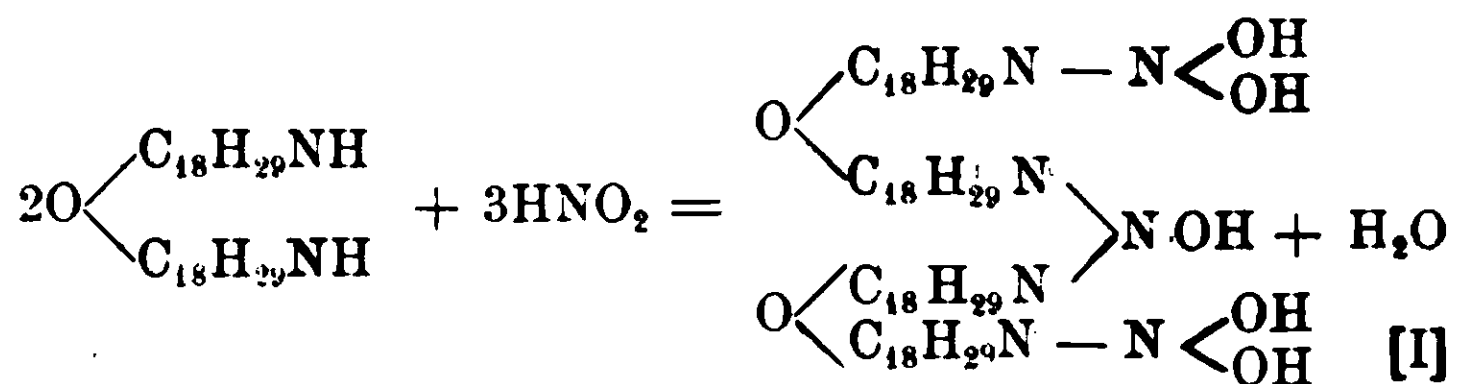
Con gli acidi se ne fece la ricerca sospendendone una parte in poco alcool, riscaldando lievemente ed aggiungendo poche gocce di soluzione concentrata di HCl, mentre si agitava. A differenza di quanto avviene con l'azosolanidina, non si notò effervescenza, o in qualunque modo sviluppo gassoso, nè soluzione della sostanza; bensì la formazione d'un nuovo prodotto pur esso insolubile. Una cartina amido iodurata mescolata con acqua ed esposta nell'atmosfera dei vapori assume solo lieve colorazione giallo-bruna ai bordi. Riscaldando sino a portare tutto in soluzione, aggiungendo nuovo alcool e lasciando poscia in riposo, col raffreddamento si separò una sostanza cristallizzata in begli aghetti bianchi, che purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool fuse a circa 300°. Il medesimo prodotto si ottiene concentrando le acque madri. Questa sostanza è il cloridrato dell'etere della solanidina s. Difatti contiene cloro ionico e sciogliendola in alcool ed alcalinizzando con potassa dà un precipitato fioc-

le condizioni, venne constatato poco tempo addietro da Rây e Rakshit nello studio dell'azione dell'ac. nitroso sulla piperazina. Trovarono cioè che si forma sempre un miscuglio di nitrito e nitrosocomposto in rapporto non sempre costante (Journ. chem. Soc. *103*, 1, 1913).

ooso, che cristallizzato dall'alcool presenta l'aspetto cristallino caratteristico ed il p. f. 175-176° di detto etere.

Similmente se il prodotto dell'azione dell'acido nitroso sull'etere della solanidina s., sospeso in poco alcool, si tratta con un po' di soluzione di potassa e si riscalda, all'ebollizione si scioglie completamente. Diluendo con acqua precipita una sostanza fioccosa amorfa, che raccolta e cristallizzata dall'alcool fonde a 175-176° ed è pure l'etere della solanidina con tutti i suoi caratteri. Inoltre in questo trattamento si riottiene pure l'acido nitroso. Difatti le acque madri alcaline dànno con KI ed acido acetico, come pure con tutti gli altri reattivi, le note reazioni caratteristiche di questo acido.

Non riusciva possibile con le conoscenze odierne sull'azione dell'ac. nitroso sulle basi organiche trovare una formola adatta ad interpretare del nuovo composto la composizione ed il comportamento. Siamo stati indotti perciò a proporne una di ordine nuovo, che riportiamo nella formola [I] assieme all'equazione di reazione che la fornisce:

$$2O\left\langle\begin{matrix} C_{18}H_{29}NH \\ C_{18}H_{29}NH \end{matrix}\right. + 3HNO_2 = \begin{matrix} O\left\langle\begin{matrix} C_{18}H_{29}N - N\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \\ C_{18}H_{29}N \end{matrix}\right. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \rangle N \cdot OH + H_2O \\ O\left\langle\begin{matrix} C_{18}H_{29}N \\ C_{18}H_{29}N - N\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. \end{matrix} \quad [I]$$

Sarebbe quindi un corpo poliossidrilato. Si spiega così perchè tenda a perdere ancora 1 mol. di H_2O, in modo però da non dare —NO; e presenti composizione centesimale uguale alla media di questi due termini, come abbiamo mostrato avanti.

Questa struttura interpreta pure perchè la sostanza non fornisca la nitrosoreazione di Liebermann, e perchè per azione degli alcali e degli acidi possa rigenerare la base d'origine.

Nella Nota successiva, ripigliando lo studio generale dell'azione dell'ac. nitroso sulle basi, indicheremo per quale meccanismo intendiamo che si vengano a formare sostanze di questa natura, e mostreremo quanta importanza presentino come composti intermediari nella chimica dei composti azotati.

II.

Azosolanidina s. e suoi prodotti di decomposizione.

Nella Nota 5ª p. 559 chiamammo con questo nome il prodotto che si ottiene facendo agire la soluzione acquosa concentrata di nitrito sodico su quella alcoolica-acetica della solanidina s.

Dalle analisi che allora ne pubblicammo risultarono per la composizione centesimale i valori medi: C 69,62; H 9,57; N 7,70.

Altre determinazioni di azotò eseguite dal dott. Giulio Buzio su prodotto da lui preparato e purificato con metodo uguale al nostro avevano dato i medesimi valori per l'azoto:

Sostanza gr. 0,2525 : N cc. 17,20 a 22° e mm. 753 di Hg.

Sostanza gr. 0,1897 : N cc. 12,6 a 22° e mm. 735 di Hg.

Trovato °/₀ N 7,62 ; 7,56.

Era risultata invece una differenza piccola, ma non trascurabile, nelle percentuali di C e N.

Non avendo allora altro materiale per poter definire di ciò la causa rimandammo di calcolarne la formola.

Dalle nuove analisi che abbiamo fatto ora, seguendo sempre nella preparazione fedelmente le condizioni indicate in quella memoria, abbiamo potuto assicurarci che il prodotto di questa reazione, per quanto preparato sempre in condizioni uguali, può presentare composizione variabile dentro certi limiti, per cause che non si riesce a precisare. Si ripete cioè anche con la solanidina s., ed in modo più sensibile, ciò che avviene con l'etere di questa base, come abbiamo mostrato avanti.

Ecco difatti i risultati delle nuove analisi, eseguite su prodotto disseccato sempre nel vuoto:

I. Sostanza gr. 0,2708: CO_2 gr. 0,6934 e H_2O gr. 0,2363.

II. Sostanza gr. 0,4563: N cc. 35,9 a 11° e 753 mm. di Hg.

III. Sostanza gr. 0.3727 : N cc. 28,9 a 11° e 753 mm. di Hg.

Trovato °/₀

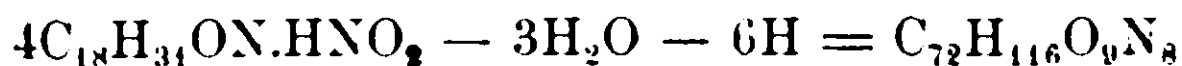
	I	II	III	Media
C	69,83	—	—	69,83
H	9,77	—	—	9,77
N	—	9,24	9,11	9,17

Le percentuali di C e H hanno mutato di poco rispetto alle precedenti; aumentò invece di più di 1 % quella dell'azoto, quantità non attribuibile ad errore sperimentale.

Con una sostanza di composizione così variabile avremmo potuto rinunziare a calcolarne la formola. Tuttavia ci siam voluti provare a farlo secondo le due medie raccolte per avere qualche indizio sulla natura del prodotto.

I calcoli difatti conducono a risultati non privi d'interesse.

Alla media ottenuta in queste ultime analisi corrisponde la formola:

$$4C_{18}H_{31}ON.HNO_2 - 3H_2O - 6H = C_{72}H_{116}O_9N_8$$

la quale richiede %

C	69,84
H	9,45
N	9,06

Il prodotto quindi si sarebbe formato per condensazione di 4 mol. di nitrito avvenuta con eliminazione di 3 mol. di H_2O e 6 at. di H.

Alla media delle analisi contenute nella memoria precedente, riportate sopra, corrisponde invece la formola:

$$4C_{18}H_{31}ON.3HNO_2 - 6H = C_{72}H_{121}O_{10}N_7$$

la quale richiede:

C	69,45
H	9,80
N	7,88

Sarebbero cioè sempre 4 le mol. di base che si sarebbero condensate, perdendo pure 6 at. di H; però reagendo solo con 3 mol. di HNO_2 e senza eliminazione di acqua.

Ricordiamo che anche nel composto ottenuto con la solanina s. constatammo sparizione di atomi d'idrogeno. Non ne avviene invece nel composto fornito dall'etere della solanidina s.; ed è forse in relazione con questo fatto che i primi due composti per azione degli acidi perdono completamente l'azoto delle loro molecole, ed invece quello dell'etere ridà la base d'origine inalterata.

Malgrado nell'azione dell'ac. nitroso sulla solanidina s. si ottenga un miscuglio, la funzione dell'azoto delle sostanze che lo costituiscono

non dev'essere molto diversa, perchè il prodotto presenta sempre il seguente interessante comportamento:

Non fornisce la nitrosoreazione di Liebermann. Trattato a freddo con la soluzione solforica di fenolo dà abbondante sviluppo gassoso e colorazione gialla della soluzione, che aumenta d'intensità col riposo. Se si versa in acqua raffreddando si ha fugacissima tinta verde pallida e separazione di fiocchi bianco giallastri. Alcalinizzando si forma precipitato, e non si manifesta alcuna colorazione. Se si riscalda per qualche minuto il liquido solforico diventa rosso bruno intenso; versandolo in acqua precipitano fiocchi di color verde sporco, che in capo a qualche tempo imbruniscono. L'aggiunta d'alcali non determina alcun cambiamento.

Aggiungendo alla sostanza appena trattata con H_2SO_4 la soluzione solforica di difenilammina, non si ha colorazione azzurra del liquido.

Aggiungendo alla soluzione alcoolica della sostanza della potassa in soluzione alcoolica concentrata, poco o molto o anche a dirittura in pezzi, e diluendo con acqua o subito ovvero anche dopo ebollizione da mezz'ora ad un'ora, si riottiene l'azosolanidina inalterata, e nessuna traccia di solanidina e di ac. nitroso, del quale se ne constata soltanto quel poco che può essere contenuto nella potassa di cui si è fatto uso.

L'azosolanidina acquista notevole importanza per il suo comportamento con l'HCl col quale perde tutto l'azoto e fornisce l'idrocarburo clorurato che passiamo a descrivere.

Cloruro di biidrosolanidile s. $C_{18}H_{33}Cl$.

Se si sospende l'azosolanidina s. in piccola quantità d'alcool concentrato non sufficiente a discioglierla e, dopo leggero riscaldamento, vi si aggiunge a più riprese qualche goccia di ac. cloridrico concentrato, mantenendo sempre il riscaldamento, s'avverte viva effervescenza con sviluppo di un gas incoloro e inodoro, e nello stesso tempo il prodotto va man mano disciogliendosi fornendo entro pochi minuti soluzione limpida, di colorito paglierino o anche rosa pallido.

A questo punto si toglie tosto dal fuoco ed il soluto alcoolico si precipita con molta acqua: si separa così una sostanza bianca, fioccosa, amorfa, che si raccoglie e si lava. Seccata bene all'aria, si tratta con etere di petrolio a caldo, che la scioglie completamente. Per concentramento col riposo si separa una sostanza che aderisce fortemente

alle pareti, di apparenza cristallina, sebbene poco decisa, quasi granulare. È solubilissima in alcool, etere, benzolo, meno facilmente in etere di petrolio e ligroina. Nelle prove di purificazione da questi due ultimi solventi, come si trovano ordinariamente in commercio, e soltanto distillati, si osserva che il prodotto separatosi in una cristallizzazione, nella successiva operazione non si discioglie più completamente, ma lascia un residuo corneo, e cosi di seguito; mentre il p. f. che da principio è circa 113°, va man mano abbassandosi sino a discendere sotto i 100°. Nella ligroina, per il suo p. e. più elevato, il residuo insolubile che si ha dopo una cristallizzazione è più abbondante.

La sostanza cosi ottenuta non contiene azoto, bensì cloro, ed è un prodotto saturo; difatti in soluzione cloroformica non decolora quella pure cloroformica di bromo, nè quella acquosa di $KMnO_4$.

Una determinazione eseguita su una porzione purificata due volte dall'etere di petrolio, che presentava il p. f. di circa 113°, fornì per gr. 0,3566 di sostanza impiegata gr. 0,1804 di AgCl.

Trovato %: C 12,52.

Calcolato per $C_{18}H_{33}Cl$: 12,45; $C_{18}H_{31}Cl$: 12,53; $C_{18}H_{29}Cl$: 12,63.

La mancanza di prodotto, dovuta in questo caso in parte alla detta sua facile alterabilità, ci ha impedito per ora di completarne l'analisi. Quantunque tutte e tre le formole calcolate abbiano una percentuale di Cl che corrisponde bene al valore trovato, è probabile sia da preferire la prima, per quanto ci è risultato dallo studio del detto prodotto di trasformazione.

Tutte le frazioni di esso provenienti dai diversi trattamenti vennero riunite assieme, sciogliendole in alcool ordinario. Distillato la massima parte di questo, si aggiunse della piridina e si fece bollire a ricadere un'ora e mezza. Dalla soluzione ottenuta col riposo non si separò alcuna sostanza. Diluendo con acqua precipitò una massa pastosa, giallo-bruna, che stemperata a lungo diventò solida. Le acque madri contenevano soltanto un po' di cloro ionico. Il prodotto rimasto su filtro, disciolto in etere venne ripetutamente lavato con ac. solforico diluito per liberarlo della piridina che tratteneva; la soluzione eterea con l'evaporazione del solvente lasciò la nuova sostanza come massa gialla, traslucida, solubile con tutta facilità in alcool, benzolo, cloroformio. Per tentare di purificarla se ne fece una soluzione concentrata in benzolo e si precipitò con etere di petrolio:

si ebbe così una polvere biancastra che, raccolta, si estrasse ripetutamente a caldo con etere di petrolio, in cui è pochissimo solubile, e dal quale si separa in scarsissima quantità sotto forma di polvere quasi bianca, però completamente amorfa.

Questo prodotto contiene cloro, è anch'esso un composto saturo, perchè in soluzione cloroformica non scolora il bromo, nè la soluzione acquosa di $KMnO_4$.

Se ne fece ulteriore purificazione precipitandolo con etere di petrolio dal soluto benzenico. Così ottenuto per riscaldamento in tubicino capillare incominciò a fondere a 110°, e la fusione fu completa verso 125°.

Disseccato nel vuoto, gr. 0,1266 di sostanza diedero CO_2 gr. 0,3147 e H_2O gr. 0,1263.

Trov. %: C 71,17; H 11.46. Calc. per $C_{18}H_{35}OCl$: C 71,34; H 11,65.

Questi valori concordano bene tra loro come si vede; non si può dire altrettanto per quelli richiesti da $C_{18}H_{33}OCl$, per cai si calcola C 71,83 ; H 11,06.

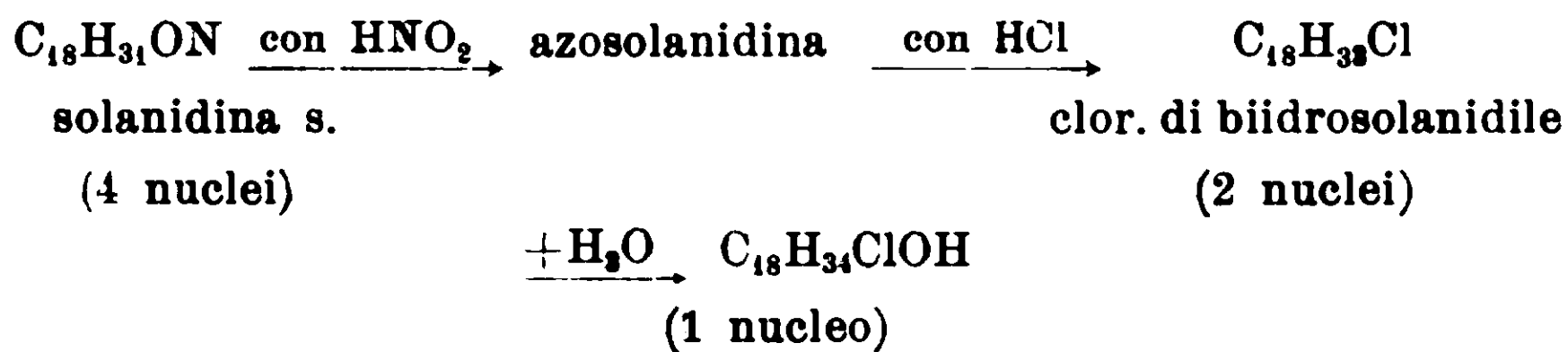
La quasi insolubilità del prodotto in etere di petrolio lascia supporre ch'esso sia un alcool alogenato. Ci manca del materiale per ora per darne la dimostrazione.

Si può riepilogare tutto il lavoro di disintegrazione, oramai così avanti avviato in questo indirizzo, scrivendo:

$C_{18}H_{31}ON \xrightarrow{\text{con } HNO_2}$ azosolanidina $\xrightarrow{\text{con } HCl}$ $C_{18}H_{33}Cl$

solanidina s. (4 nuclei) — clor. di biidrosolanidile (2 nuclei)

$\xrightarrow{+H_2O} C_{18}H_{34}ClOH$

(1 nucleo)

Rammenteremo inoltre che nella Nota VI descrivemmo un idrocarburo alifatico saturo $C_{18}H_{36}$ estratto assieme alla solanina s. dalle bacche.

III

Azione dei disidratanti energici sulla solanidina s.

Numerosi saggi abbiamo fatto per cercare con quali mezzi potesse riuscire più facile e più rapidamente conclusiva la disintegrazione della molecola della solanidina s. anche per azione dei disi-

dratanti energici e degli ossidanti. Li riferiamo in questa Nota, perchè servono fin da ora tutti più o meno a caratterizzare la sostanza in istudio, ed indicheremo nei singoli casi quelli ai quali daremo la preferenza nella continuazione del nostro lavoro anche in questa direzione.

È noto che Ladenburg [1] per eliminare 1 mol. di H_2O dalla tropina e passare alla corrispondente base non satura (la tropidina), la riscaldó con un miscuglio di ac. acetico ed ac. cloridrico fumante a 180°. Risultati migliori ottenne mescolando a freddo 1 p. in peso di base con mezza p. d'ac. acetico e circa due p. d'ac. solforico concentrato e riscaldando per 6-8 ore a 165°.

Rammenteremo che questa base satura alcoolica $C_8H_{15}NO$ ha nella molecola solo due nuclei, e l'azoto metilato.

La solanidina s. $C_{18}H_{31}NO$, base anch'essa alcoolica e satura, ha invece l'azoto imidico, e nella Nota 5ª p. 537 fu dimostrato come debba risultare da 3 nuclei carbonati, di cui uno diviso in due dall'NH; quindi è una sostanza contenente in tutto 4 nuclei saturi.

Questa maggiore complessità della molecola la rende più sensibile, a quanto pare, dell'altra base all'azione dei disidratanti; poichè con maggiore facilità fornisce prodotto basico non saturo. Pur troppo però questo è molto instabile, perde nel trattamento con gli acidi facilmente la basicità e non siamo riusciti ad ottenerlo allo stato puro, ovvero a fissarlo sotto qualunque forma di base non ossigenata. Ecco succintamente i risultati delle esperienze eseguite finora:

a) *Azione dell'acido solforico*

Gr. 0,5 di solanidina s. furono disciolti in circa cc. 8 di ac. acetico ed a questa soluzione, che è completa già a temperatura ordinaria, fu aggiunto a goccia a goccia cc. 1 di ac. solforico: si osservò subito la comparsa di una colorazione giallo-rossastra che, agitando, poco dopo divenne rosso-vinosa.

Lasciando la soluzione a se e prelevandone dopo alcuni minuti un campione, diluendolo con acqua diede un abbondante precipitato gelatinoso, che nella sospensione in cui si trova incomincia a decolorare un po' la soluzione di permanganato e l'acqua di bromo. Riscaldando il resto della soluzione acida per due ore ai vapori di un

[1] Annalen, 217, 177 (1883).

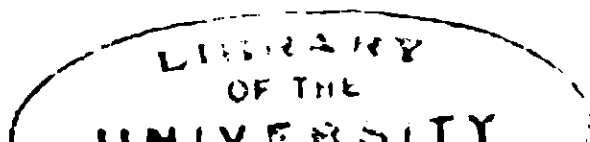
bagno maria, la colorazione passò al verde bleu: e prelevandone allora un altro campione e diluendolo con acqua rimase soluzione completa rosso vinosa; mentre, com'è noto, il solfato di solanidina s. è insolubile. Alcalinizzando questa soluzione con idrato sodico si formò un voluminoso precipitato giallognolo, che si cercò di decolorare sciogliendolo di nuovo in acido solforico molto diluito, dove subito è facilmente e completamente solubile, ed agitando la soluzione filtrata con etere per asportarvi eventuali impurezze. L'etere non estrasse che tracce di sostanza colorante. La soluzione acquosa acida alcalinizzata con ammoniaca in eccesso, diede un precipitato colloidale molto denso, che ingombrava tutta la massa e non si modificò nè col riposo, nè agitando con una bacchetta e nemmeno col riscaldamento. Versandovi dell'acido solforico diluito in gran parte rimase non disciolto, sebbene, come abbiamo detto, poco prima vi si fosse disciolto molto facilmente; e per quanti tentativi si siano fatti non si riuscì a separare alcuna parte basica o indifferente purificabile.

Nella letteratura si riscontra che l'ottandiene, ottenuto rompendo il ponte dato dall'azoto nella dimetilgranatanina, presenta grande facilità a polimerizzarsi ([1]).

È probabile quindi che nella solanidina s., nelle condizioni da noi usate, siano avvenuti i due fenomeni della eliminazione dell'azoto e della polimerizzazione dell'idrocarburo non saturo che rimane. Risultati non diversi ottenemmo cercando di preparare della nuova base non satura il carbammato in soluzione alcoolico-eterea subito dopo d'averla separata dalla soluzione acida nella quale si forma.

Abbiamo tentato d'impedire la detta supposta polimerizzazione rompendo il doppio legame nella base o nel suo prodotto di trasformazione per addizione di bromo o, per suo mezzo, d'idrogeno.

Aggiungendo alla soluzione acetica solforica primitiva, già diluita con acqua, del bromo in acqua, calcolato in ragione di 2 at. per 1 mol. di solanidina impiegata, fin dalle prime porzioni si formò un precipitato giallo rossastro, che divenne subito abbondante. Raccolto su filtro e disseccato in essicatore, non si è riuscito finora ad averne prodotto cristallizzato, nè come tale nè dopo averne tentato l'eliminazione del bromo per riduzione con alcool e sodio.

([1]) — Willstätter e Veraguth — Berichte 38, 1976 (1905).

Similmente non diedero i risultati voluti i due tentativi che abbiamo fatto di ridurre la base non satura primitiva aggiungendo polvere di zinco a dirittura nella soluzione acida acquosa in cui inizialmente si trova; ovvero precipitando da questa rapidamente la base con alcali, lavandola e spremendola tra carta e ridueendola con alcool assoluto e sodio. Conformemente alcuni anni addietro Ciamician e Silber [1] osservarono che la n-metilgranateninaC$_9$H$_{15}$N non perde il suo doppio legame per azione dell'alcool e del sodio ovvero dello stagno ed ac. cloridrico. Rammenteremo inoltre che questi due chimici ottennero facilmente questa base non satura dalla n-metilgranatolina C$_9$H$_{16}$NOH e con rendimento quasi teorico, non per mezzo dei sudetti mezzi energici usati da Ladenburg, da noi tentati, dei quali loro non fanno nemmeno cenno; bensì per azione dell'ac. iodidrico e fosforo rosso a 140°; e la ridussero in metilgranatanina col medesimo miscuglio a 240°. Nelle prossime ricerche ei proponiamo di far use di questo loro processo che promette di farci evitare in qualunque modo il sudetto grave inconveniente della polimerizzazione.

L'ossidazione della nostra base non satura nella soluzione acida iniziale diluita soltanto con acqua, che abbiamo pure tentato, impiegando la quantità di soluzione di permanganato potassico calcolata per 3 atomi di ossigeno, ci ha dato piccola quantità di un prodotto a funzione acida, di cui abbiamo rimandato per ora lo studio.

b) *Azione dell' acido cloridrico.*

Gr. 0,5 di solanidina s. furono mescolati con gr. 2 di acido acetico e gr. 2 di acido cloridrico fumante e riscaldati in tubo chiuso per 2 ore a 150°. Ne risultò un liquido verde, che, versato in acqua, diede scarsissimo precipitato giallo. La soluzione filtrata alcalinizzata con potassa diede soltanto intorbidamento bianco. Dei nuovi prodotti formatisi solubili in acqua l'etere ne asportò sola piccola parte.

La soluzione acida prima e dopo la diluizione con acqua scolora l'acqua di bromo ed il permanganato potassico. Ripiglieremo presto lo studio di questa interessante decomposizione.

2. *Azione degli ossidanti.*

Lo studio dell'azione degli ossidanti sulla solanidina s., che abbiamo pure intrapreso, ci ha dato finora i seguenti risultati.

(1) Gazz. chim. ital, *24*, I, 135 (1894).

a) *Azione dell'anidride cromica.* — Alla soluzione acetica della base, gr. 0,5, aggiungemmo la quantità calcolata di CrO_3 per un at. di ossigeno. Si notò subito la formazione di complessi cromoamminici, fortemente colorati in un bel verde nerastro molto intenso, che per decomposizione con acido cloridrico e successivo trattamento con alcali ridanno la massima parte della solanidina inalterata, assieme ad una piccolissima quantità di prodotto di trasformazione.

b) *Con acqua ossigenata.* — La solanidina ben polverizzata, messa in sospensione in notevole quantità di soluzione di acqua ossigenata al 3 % (gr. 1 in cc. 75 di soluzione di H_2O_2 aggiunta a più riprese) dopo parecchie ore di contatto, che si facilitava agitando spesso, rimase inalterata anche dopo l'aggiunta di piccola quantità di anidride cromica impiegata come catalizzatore.

c) *Con ipobromito sodico.* — Se nella soluzione acquosa d'ipobromito sodico, preparata in precedenza ed usata in eccesso, si versa della solanidina s. ben polverizzata e si agita, non si nota alcuna modificazione, ed anche dopo parecchi giorni di contatto ed agitando di tempo in tempo si riottiene la base inalterata. Se invece si sospende la solanidina, sempre ben polverizzata, in soluzione di soda al 10 % in eccesso e si va aggiungendo del bromo a piccole porzioni, man mano che questo si versa si forma una specie di coagulo rosso, che va al fondo. Agitando si rompe in una polvere gialla ,la quale raccolta e ben lavata con acqua, si scioglie molto facilmente nell'alcool a caldo, senza cristallizzare col raffreddamento. Diluendo questa soluzione con acqua, precipita una sostanza amorfa, fortemente colorata, che da nessun solvente si è riuscito finora a cristallizzare.

È insolubile anche negli alcali diluiti. Trattando la sostanza primitiva col benzolo si hanno risultati analoghi a questi con l'alcool; invece risultati migliori pare fornisca l'etere di petrolio. Ne continueremo lo studio. Le acque madri alcaline acidificate ed estratte con etere non danno alcun residuo.

d) *Azione dell' acido nitrico concentrato.* — La solanidina (gr. 1) venne versata in HNO_3 d. 1,40 (cc. 20) a temperatura ordinaria.

Da principio diviene pastosa colorandosi in roseo che passa al violetto, poi diventa oleosa e rosso bruna ed agitando per poco tempo entra in soluzione. Diluendo allora con acqua precipita una sostanza amorfa gialla-oscura, che dall'alcool cristallizza in begli aghetti,

p. f. circa 260°. E' il nitrato di solanidina, difatti disciolta in alcool e trattata con alcali ridà questa base inalterata,

Nelle medesime condizioni se, dopo ottenuta la soluzione completa rosso-bruna sudetta della base nell'acido, si lascia tutto in riposo per un giorno, diluendo con acqua si ha un precipitato fioccoso giallo, completamente solubile in carbonato sodico. Altrettanto avviene e rapidamente, con sviluppo di vapori nitrosi, se quella soluzione si riscalda a bagno maria. Dalle soluzioni in carbonato sodico acidificando precipita un acido fioccoso, che non abbiamo potuto finora cristallizzare, ma di cui abbiamo già preparato ed analizzato qualche sale pur esso amorfo. Ne rimandiamo lo studio quando potremo operare con maggior quantità di sostanza.

e) *Con permanganato potassico.* — Gr. 1 di cloridrato di solanidina, ben polverizzato, fu sospeso in circa cc. 30 di acqua distillata e trattato a temperatura ordinaria a poco a poco con soluzione di $KMnO_4$ al 5 %, sino a colorazione permanente del liquido, ciò che in genere richiede 10-12 ore. Il prodotto della reazione estratto con etere sia in soluzione acida, che neutra o alcalina non diede alcun residuo organico ; e non se ne ottenne nemmeno in un'altra esperienza evaporando il prodotto della reazione a bagno maria, dopo aver decolorato la soluzione con acqua ossigenata ed estraendo il residuo solido con alcool assoluto.

Se si limita la quantità di permanganato soltanto al consumo di 1 o anche 2 atomi di ossigeno si riottiene la massima parte della solanidina inalterata e nessun altro prodotto.

In queste condizioni quindi la solanidina s. quando è attaccata viene bruciata completamente dal permanganato. Cercheremo in appresso di attenuare l'azione operando in soluzione nell'acetone.

Ringraziamo il sig. Gian Carlo Bonazzola, ora dottore in chimica, dell'aiuto che ci ha dato nell'estrazione della solanina e nell'esecuzione di parte di queste ultime ricerche.

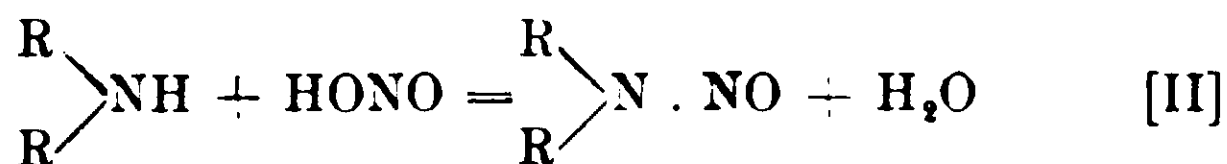
Pavia — Istituto di Chimica generale dell'Università, luglio 1914

Azione dell'acido nitroso sulle ammine.
Comportamento con la tropigenina e la granatolina.
Nota I di GIUSEPPE ODDO e MARCELLO CESARIS

In occasione delle nostre ricerche sull'azione dell'acido nitroso sopra la solanina s., la solanidina s. ed il suo etere abbiamo dovuto constatare che le conoscenze intorno all'azione dell'acido nitroso sulle ammine primarie e secondarie ed i prodotti cui danno origine non possono dirsi oggi nè complete nè sufficienti. Basteranno pochi cenni per dimostrarlo.

Sino a poco tempo addietro si ammetteva che le basi primarie alifatiche reagissero senz'altro secondo lo schema:

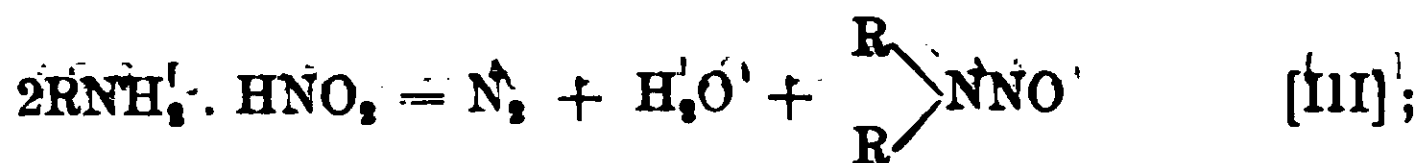
$$RNH_2 + ONOH = ROH + N_2 + H_2O \qquad [I]$$

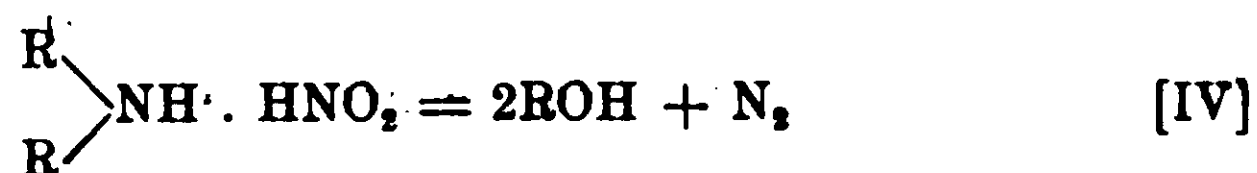
$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>NH + HONO = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>N.NO + H_2O \qquad [II]$$

Era stata osservata da Linnemann la formazione in soluzione, in primo tempo, del nitrito (¹); Claisen e Manasse (²) erano arrivati anche a descrivere in modo sommario e con una certa titubanza nel 1898 quello di amidocanfora, ottenuto per caso facendo passare la corrente d'anidride nitrosa sulla soluzione eterea di amidocanfora. Ma si deve arrivare a questi ultimi tre anni per trovare la preparazione allo stato puro di parecchi di questi sali. Sono stati ottenuti da Rây e discepoli (³) per doppio scambio tra il cloridrato della base ed il nitrito di argento; e da Neogi (⁴) per azione diretta dell'acido sulla base; ed interessante è risultato lo studio della decomposizione che subiscono col calore a pressione rarefatta, per qualche fatto nuovo venuto alla luce.

Alcuni di questi sali furono trovati abbastanza stabili. Riscaldandoli nel vuoto, si decompongono secondo le equazioni sudette [I] e [II]. In parte però danno origine a prodotti secondari, di natura

(¹) Annalen 161, 44 e 162, 5 (1872).
(²) Annalen 274, 92 (1893).
(³) Journ. Chem. Soc. *99*, 1016 (1911); e Rakshit, ib. *99*, 1471: *101*, 141 (1912); *103*, 1 (1913); e Lai Datta, ib. *99*, 1475.
(⁴) Ibidem, *99*, 1598 e *105*, 1270 (1914).

opposta nelle due classi[1]; e cioè i nitriti di alcune ammine primarie formano delle nitrosoammine secondarie:

$$2RNH_2 . HNO_2 = N_2 + H_2O + \frac{R}{R}{>}NNO \qquad [III];$$

e viceversa quelli di alcune ammine secondarie danno l'alcool del proprio radicale alifatico:

$$\frac{R}{R}{>}NH . HNO_2 = 2ROH + N_2 \qquad [IV]$$

I nitriti delle ammine terziarie invece nelle medesime condizioni si dissociano, e l'ac. nitroso per autoossidazione si trasforma in parte in acido nitrico, per cui se ne ottengono i corrispondenti nitrati.

Si riscontra poi in letteratura che alcuni nitrosocomposti sono stati ottenuti allo stato di monoidrati; ma non si è attribuito mai importanza a questo fatto. Da molto tempo si sono constatate trasposizioni del gruppo nitroso, senza indagarne la causa ([2]). Si sono descritti come nitrosocomposti prodotti di comportamento diverso, soltanto perchè ne avevano la composizione centesimale, p. es. sia quelli che danno la così detta nitrosoreazione di Liebermann, come parecchi altri nei quali questa reazione manca; spesso senza nemmeno preoccuparsi di dimostrare la possibilità di ritorno alla base di origine, ecc.

Si è venuta così accumulando tutta una serie di fatti mal definiti o confusionari, poco adatti a dare un po' di guida quando incidentalmente s'incorre in questo campo, e o viene a mancare l'unico sostegno, per quanto aleatorio, della composizione centesimale, ovvero i prodotti della reazione presentano qualche aspetto nuovo, come è capitato a noi nello studio dell'azione dell'ac. nitroso sulla solanina e derivati, menzionati sopra.

Costretti da quelle nostre ricerche abbiamo voluto pigliare in esame il comportamento generale dell'ac. nitroso sulle basi, ed abbiamo trovato che da questo stato di confusione si arriva ad uscire facilmente ed a trovare la guida necessaria se si ammette che l'azione di quest'acido sulle basi si svolga non in un solo tempo,

([1]) Baeyer, Berichte *2*, 682 (1869).

come si vorrebbe secondo le equazioni [I] e [II]; bensì attraverso vari stadi successivi, i quali possono condurre sia ai risultati espressi da quelle due equazioni, sia ad altri di natura diversa.

Ed invero nessun dubbio può sussistere oramai che l'azione tra acido e base incominci sempre con la formazione del nitrito.

Che cosa avviene dopo? A nostro avviso i nitriti delle basi primarie e secondarie anzitutto si trasformano in derivati della biossiidrazina asimmetrica, sostanza per ora ipotetica [V], ma che potrebbe alla sua volta provenire dal nitrito ammonico per mezzo della seguente semplice trasposizione:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!NH . HNO_2 \quad \rightarrow \quad \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!N - N\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \qquad [V]$$

Per trasposizione analoga i nitriti delle ammine primarie e secondarie ne debbono dare rispettivamente i mono- [VI] ed i bialchilderivati [VII]:

$$\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!>\!NH . HNO_2 \quad \rightarrow \quad \begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!>\!N - N\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \qquad [VI]$$

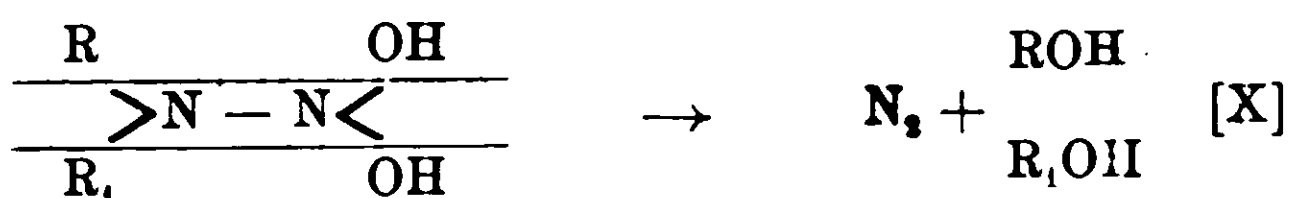
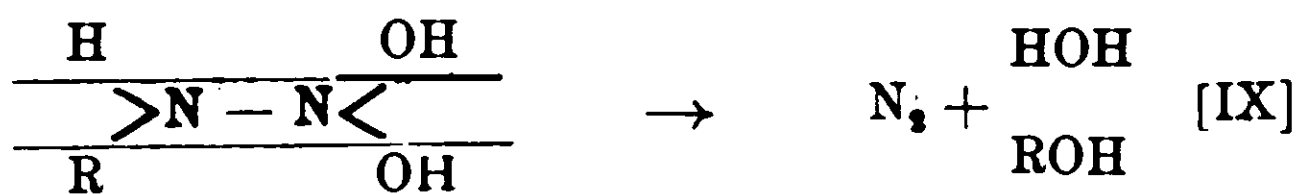
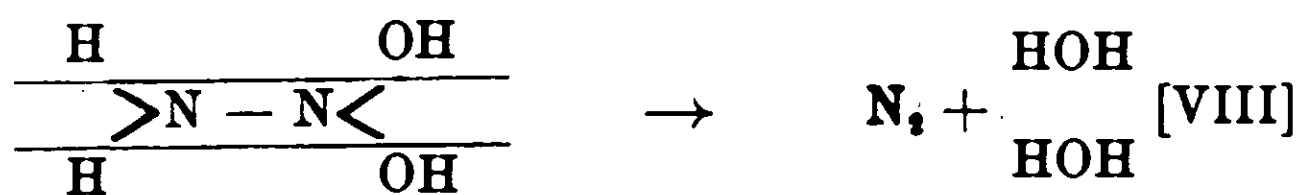
$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!NH . HNO_2 \quad \rightarrow \quad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N - N\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \qquad [VII]$$

Di queste biossiidrazine alcune saranno stabili più o meno, come ne vedremo qualcuna in questo lavoro; altre no. La decomposizione che possono subire varia con la natura dei radicali; però un esame dei vari fatti dimostra che tale variazione può soltanto avvenire nelle seguenti tre forme generali diverse:

1. Possono perdere completamente l'azoto, col seguente comune meccanismo:

$$\begin{matrix}H & & OH\\ & >N - N< & \\ H & & OH\end{matrix} \quad \rightarrow \quad N_2 + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} \qquad [VIII]$$

$$\begin{matrix}H & & OH\\ & >N - N< & \\ R & & OH\end{matrix} \quad \rightarrow \quad N_2 + \begin{matrix}HOH\\ROH\end{matrix} \qquad [IX]$$

$$\begin{matrix}R & & OH\\ & >N - N< & \\ R_1 & & OH\end{matrix} \quad \rightarrow \quad N_2 + \begin{matrix}ROH\\R_1OH\end{matrix} \qquad [X]$$

Perciò come il nitrito ammonico dà soltanto azoto ed acqua, quello delle ammine primarie dà azoto, acqua ed alcool, e per le secondarie azoto e due alcooli. che sarà uno solo se $R = R_1$.

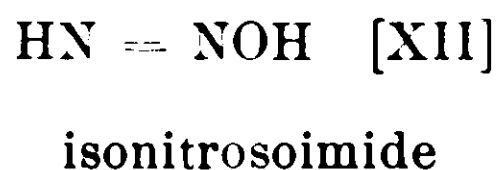
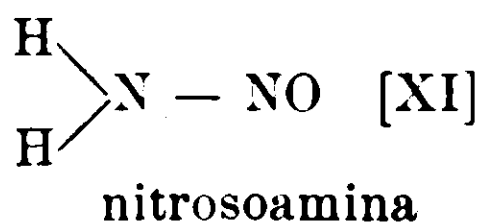
2. Possono trattenere invece l'azoto e perdere solo 1 mol. di H_2O in due modi diversi; cioè o tra i due ossidrili del gruppo

$$-N\langle^{OH}_{OH}$$

, ovvero tra uno di questi ed 1 at. di H del secondo N.

Dalla biossiidrazina dovrebbero così derivare le seguenti due interessanti sostanze:

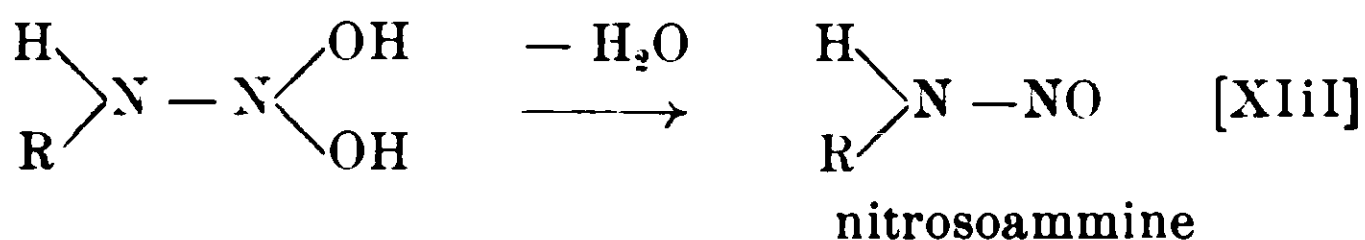
$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\rangle N - NO \quad [XI] \qquad\qquad HN = NOH \quad [XII]$$

nitrosoamina — isonitrosoimide

Ma nulla è noto sperimentalmente in questo senso. Alcune ricerche noi abbiamo istituito per studiare la possibilità dell'esistenza di queste tre interessanti sostanze inorganiche, ricerche che per loro natura si svolgono un pò lentamente; ma crediamo prematuro comunicare qualche risultato affermativo finora ottenuto. Valga questo annunzio soltanto per pigliare data.

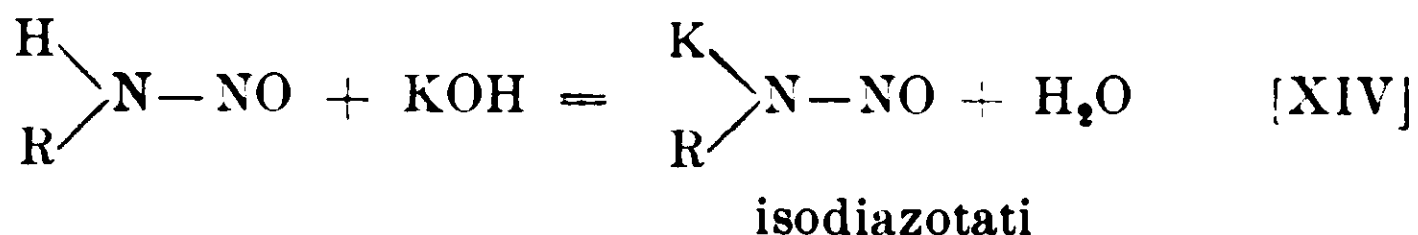
Tra le ammine primarie, come è noto, sono soltanto le basi aromatiche che conservano l'azoto nelle opportune condizioni. L'eliminazione di 1 mol. di acqua avviene in esse appunto nei due modi sopra indicati.

Più difficilmente col primo, per cui si formano nitrosoammine:

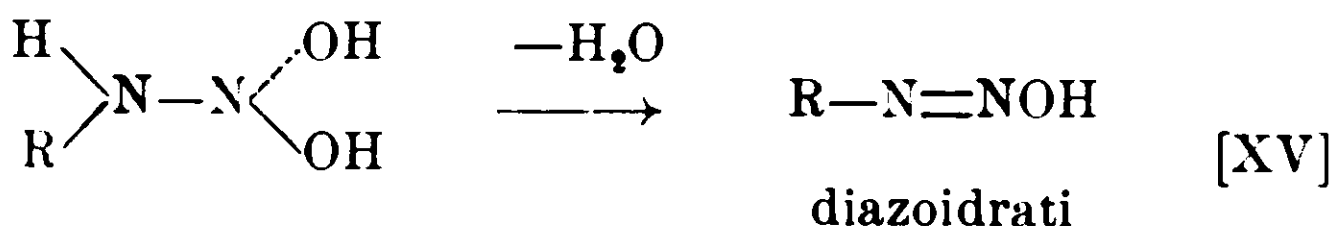
$$\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\rangle N - N\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\rangle N - NO \qquad [XIII]$$

nitrosoammine

le quali come è noto, sono più stabili nei sali [XIV] che formano con gli alcali:

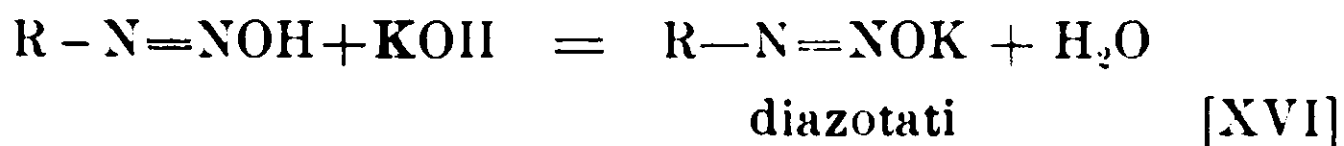
$$\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\rangle N-NO + KOH = \begin{matrix} K \\ R \end{matrix}\rangle N-NO + H_2O \qquad [XIV]$$

isodiazotati

Col secondo, che è quello ordinario, si forma l'importante classe dei diazocomposti [XV].

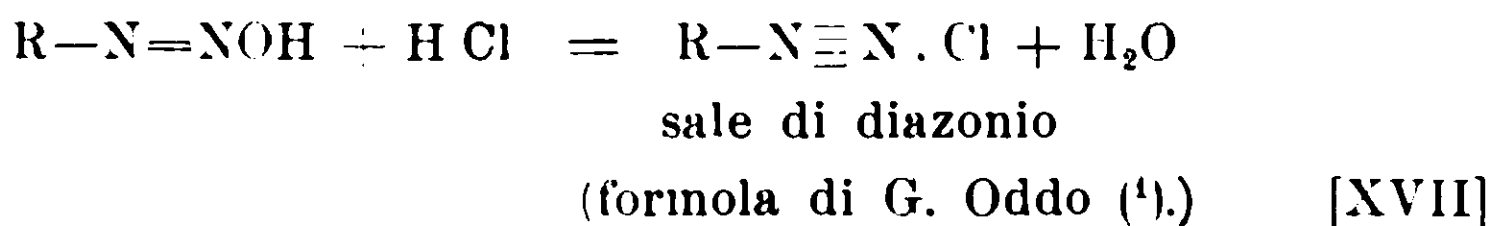
$$\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\rangle N-N\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} R-N=NOH \qquad [XV]$$

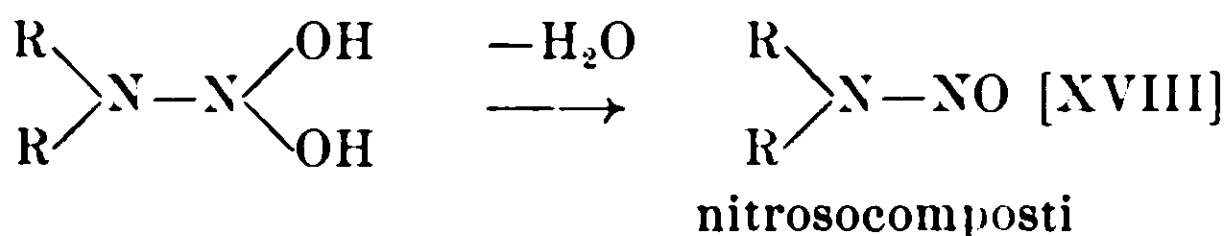
diazoidrati

anch'essi instabili come idrati, e che possono funzionare da acidi e da basi, secondo il variare della valenza dell'azoto, dando sempre sali; e cioè con gl'idrati alcalini:

$$R-N=NOH+KOH = R-N=NOK + H_2O$$

diazotati [XVI]

e con gli acidi molto dissociati:

$$R-N=NOH + HCl = R-N\equiv N.Cl + H_2O$$

sale di diazonio
(formola di G. Oddo [1].) [XVII]

Nelle ammine secondarie il fenomeno che si osserva più di frequente è appunto la conservazione dell'azoto, con l'eliminazione di 1 mol. di H_2O; che per questi corpi può avvenire nel primo modo soltanto, per cui si formano i nitroso-composti veri e proprii:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>N-N\!\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>N-NO \quad [XVIII]$$

nitrosocomposti

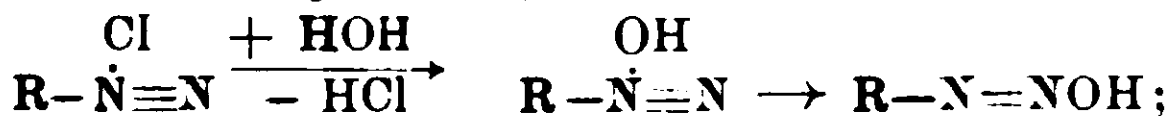
Questo secondo ordine di processi dunque, al disopra di ogni interpretazione teorica, da lungo tempo si è dimostrato di grande importanza con la scoperta appunto dei diazo- e dei veri nitrosocomposti, a cui ha condotto.

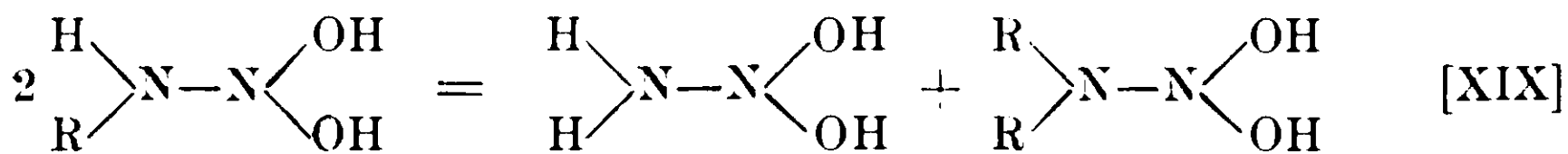
Il fatto che i nitriti delle ammine alifatiche primarie per decomposizione danno pure i nitrosocomposti delle corrispondenti basi secondarie, riportato avanti [III], trova facile spiegazione ammettendo che le biossiidrazine monoalchilate [VI] nelle quali si trasformano tendano a convertirsi in un miscuglio a parti uguali di biossiidrazina libera e del corrispondente prodotto bialchilato:

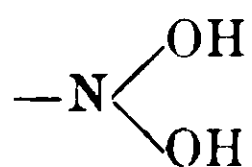
(1) Gazz. chim. ital. 25, I, 327 e 26, II, 541. L'interpretazione per la formola di Blomstrand dei sali di diazonio si può daro a questo modo:

$$R-N=NOH+HCl = R-\overset{ClH}{\dot{N}}=\overset{OH}{\dot{N}} = R-\overset{Cl}{\dot{N}}\equiv N+H_2O$$

Però secondo questa formula per ritornare agli idrati occorre ammettere una trasposizione;

$$R-\overset{Cl}{\dot{N}}\equiv N \xrightarrow[-HCl]{+HOH} R-\overset{OH}{\dot{N}}\equiv N \rightarrow R-N=NOH;$$

oltre che non si spiega perchè siano più stabili i sali di diazonio contenenti radicali più negativi nel nucleo benzenico, come uno di noi (Oddo) ebbe allora a dimostrare. (l. c.)

$$2 \, {}^{H}_{R}\!\!>N-N\!<^{OH}_{OH} = {}^{H}_{H}\!\!>N-N\!<^{OH}_{OH} + {}^{R}_{R}\!\!>N-N\!<^{OH}_{OH} \qquad [XIX]$$

allo stesso modo come gli alcoolati delle aldeidi si decompongono nei rispettivi idrati ed acetali; e gli ester acidi in acido libero ed ester neutro etc. Le due idrazine così formatesi subiscono ulteriormente la loro rispettiva decomposizione [VIII] e [XVIII].

3. Il terzo ed ultimo ordine di processi è non meno interessante. Inoltre si presenta di aspetto più multiforme, e perciò forse è ancora da definire. Pigliano origine anch'essi dalle biossiidrazine sudette per mezzo della permanenza dei due atomi di azoto, e l'eliminazione di 1 ovvero 2 mol. di acqua tra l'ossidrile, o gli ossidrili, del gruppo $-N<^{OH}_{OH}$ ed uno, o relativamente due at. d'idrogeno contenuti nei radicali, se contingenze strutturistiche di questi lo permettono. Avviene allora la formazione di nuclei biazotati, di grandezza e natura diversa, che possono essere stabili più o meno; ovvero aprirsi anche in condizioni ordinarie, con rottura spesso del legame tra i due atomi di azoto, per cui come fenomeno ultimo risulta il trasporto del gruppo nitroso -NO. Basterà riportarne i seguenti due esempi:

I). $C_8H_{14}<^{C<^{H}_{NH_2}}_{CO} . HNO_2 \rightarrow C_8H_{14}<^{C(H)-N(H)-N<^{OH}_{OH}}_{CO} \xrightarrow{-H_2O}$

nitrito di amminocanfora — biossiidrazincanfora (?)

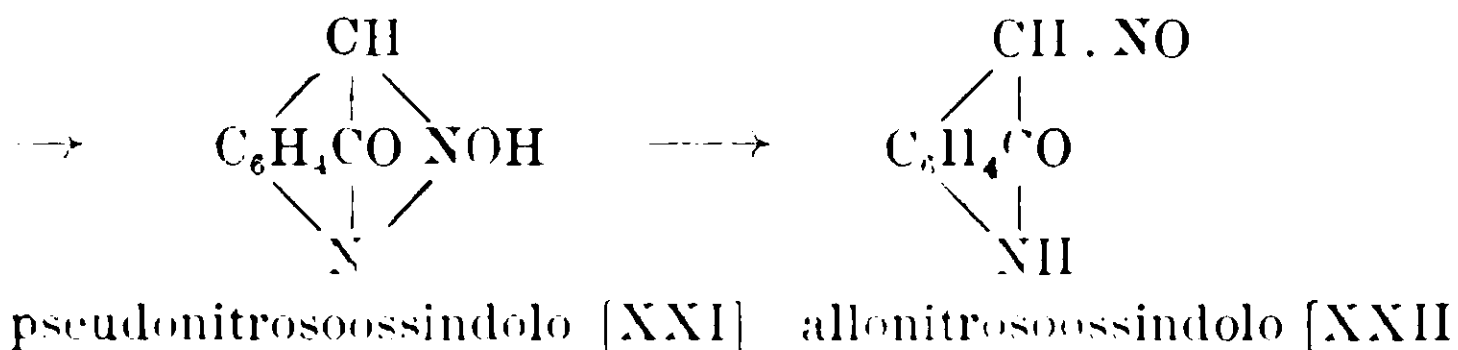
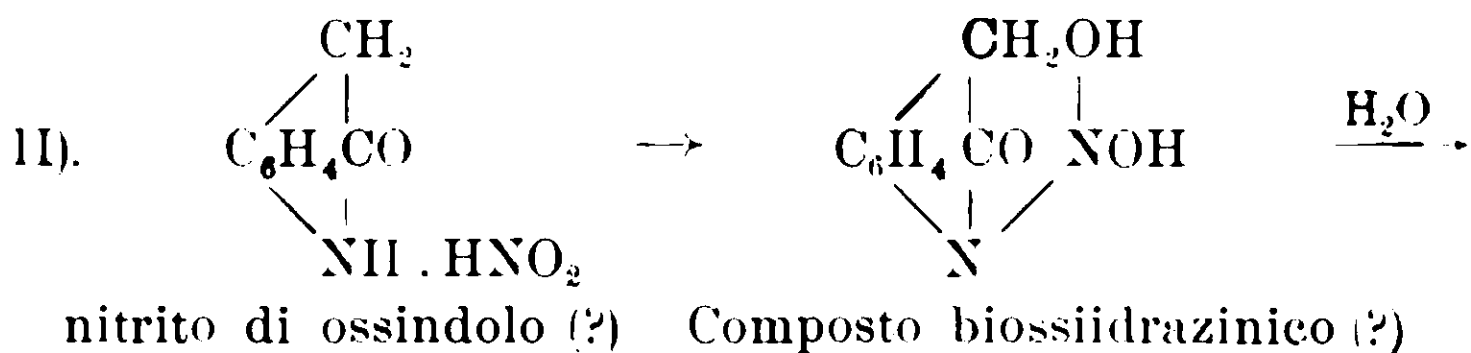
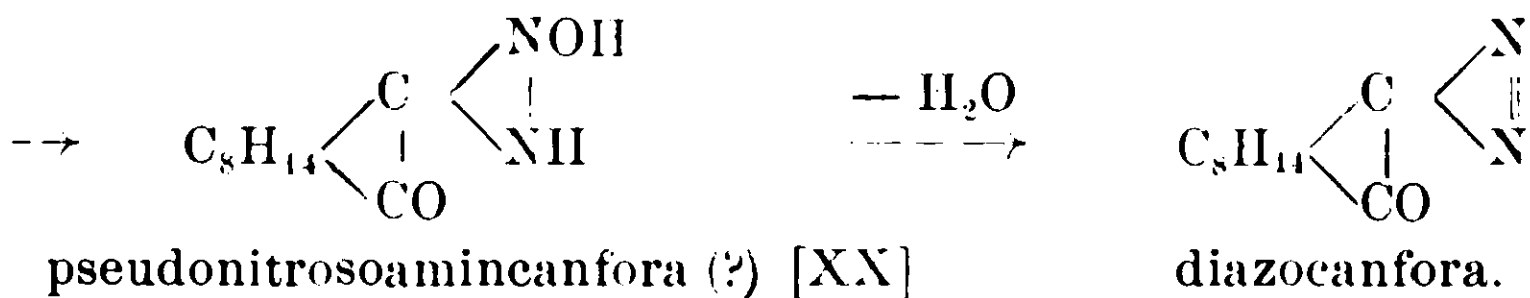
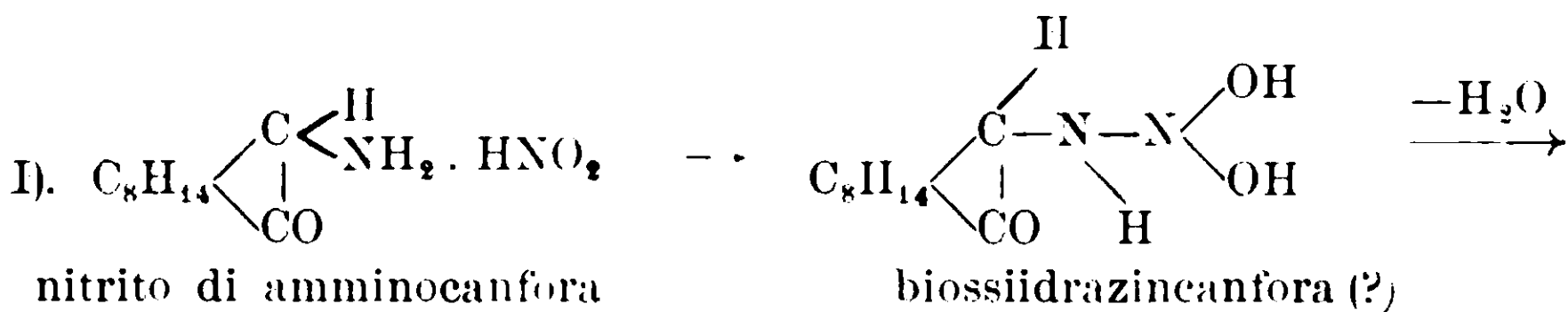
$\rightarrow C_8H_{14}<^{C<^{NOH}_{NH}}_{CO} \xrightarrow{-H_2O} C_8H_{14}<^{C<^{N}_{N}}_{CO}$

pseudonitrosoamincanfora (?) [XX] — diazocanfora.

II). $C_6H_4(CH_2)(CO)(NH) . HNO_2 \rightarrow C_6H_4(CH_2OH)(CO)(NOH)N \xrightarrow{H_2O}$

nitrito di ossindolo (?) — Composto biossiidrazinico (?)

$\rightarrow C_6H_4(CH)(CO)(NOH)N \longrightarrow C_6H_4(CH . NO)(CO)(NH)$

pseudonitrosoossindolo [XXI] — allonitrosoossindolo [XXII

I composti ciclici formatisi con la perdita di 1 mol. di H_2O avranno la composizione centesimale dei nitrosocomposti, senza presentarne la costituzione ed il comportamento e segnatamente la solita nitrosoreazione; che invece ricompare là dove il nucleo si riapre e si forma il gruppo — NO.

Sotto la guida soltanto della composizione uguale anche questi corpi si sono chiamati finora nitrosocomposti. Oggi è bene distinguerli per disciplinarne razionalmente lo studio, e proponiamo di chiamare i termini ciclici, che non presentano la detta nitrosoreazione come *pseudonitrosocomposti*; ed allonitrosocomposti gli altri in cui il nucleo azociclico di nuova formazione si è rotto ed il gruppo - NO si trova fuori posto. Esempi ne abbiamo dato rispettivamente nelle formole [XX] e [XXI] per i primi e [XXII] per gli altri.

Inoltre per distinguere queste tre forme diverse di decomposizione delle biossiidrazine asimmetriche, consigliati dal fatto più saliente che caratterizza ciascuna di esse, proponiamo di chiamare la prima *anazoica*, la seconda *diazoica* e la terza *ciclazoica*.

Pertanto si può ora riepilogare in forma generale dicendo che qualunque base primaria o secondaria con l'ac. nitroso può subire la seguente trafila di reazioni:

$$\begin{matrix}R \\ R\end{matrix}\!\!>NH \, . \, HNO_2 \qquad\qquad \begin{matrix}R \\ R\end{matrix}\!\!>N-N\!\!<\!\!\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}$$

Nitrito → Composto biossiidrazinico →

→ Prodotto di decomposizione

- anazoica
  - $N_2 + H_2O$, da $NH_4 . NO_2$
  - $N_2 + H_2O$ + alcool, da ammine primarie
  - N_2 + alcool, da ammine secondarie
- diazoica
  - H_2N-NO, $HN=NOH$ — da $NH_4 . NO_2$
  - $\begin{matrix}H \\ R\end{matrix}\!\!>N-NO$, $R-N=NOH$ — da ammine primarie
  - $\begin{matrix}R \\ R\end{matrix}\!\!>N-NO$ da ammine secondarie (veri *nitrosocomposti*)
- ciclazoica
  - prodotti azociclici stabili (*ψ-nitrosocomposti*)
  - riapertura del nucleo e trasporto di —NO (*allonitrosocomposti*)

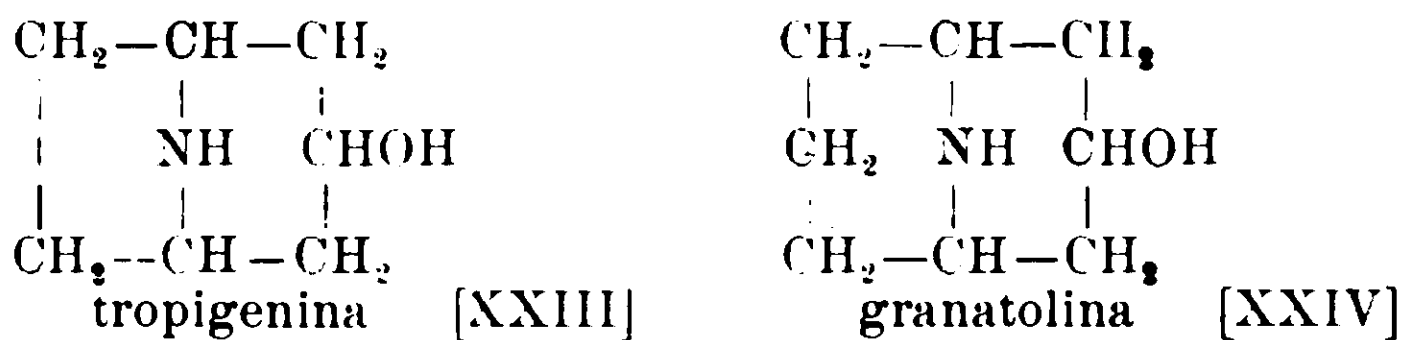
In alcuni casi si può arrivare rapidamente da uno stadio all'altro; in altri si può riuscire a separare i singoli termini, se si formano in tempi diversi.

— Ai composti biossiidrazinici con molta probabilità corrisponderebbero appunto alcuni dei prodotti descritti finora come monoidrati dei supposti nitrosocomposti, che vengono ad acquistare così singolare importanza, come vedremo appresso a proposito del termine che ne fornisce la granatolina.

Un vero composto a tipo biossiidrazinico è quello da noi ottenuto nell'azione dell'ac. nitroso sull'etere della solanidina s., descritto nella Nota precedente, come induce a credere il suo comportamento.

Per quelli della solanina s. e della solanidina s. il fatto interessante che eliminano totalmente l'azoto per azione degli acidi mostra come in essi l'azione si sia spinta di un tratto sino allo stato cicloazoico, che per ora non siamo in grado di definire, ignorando la formola di struttura di queste sostanze.

Poichè tra la solanidina s. ed il suo etere la sola differenza consiste nell'ossidrile alcoolico, contenuto soltanto nella prima delle due sostanze, nell'intraprendere questa serie di ricerche sull'azione dell'ac. nitroso sulle basi, secondo il nuovo indirizzo ora tracciato, abbiamo voluto anzitutto studiare se altre basi imidiche alcooliche alicicliche sature, di composizione più semplice e nota, potessero presentare rispetto al detto acido analogia di comportamento con la solanidina s., ed abbiamo scelto perciò queste due:

```
CH2—CH—CH2            CH2—CH—CH2
 |   |   |             |   |   |
 |   NH  CHOH          CH2 NH  CHOH
 |   |   |             |   |   |
CH2—CH—CH2            CH2—CH—CH2
  tropigenina  [XXIII]   granatolina  [XXIV]
```

Lo studio dell'acido nitroso sulla tropigenina era stato finora appena tentato da Merling [1]. Trattandone il cloridrato con la quantità calcolata di nitrito di argento ed evaporando il filtrato ottenne un prodotto cristallino, che descrive come solubile in acqua ed alcool, ma insolubile in etere, che non dà la nitrosoreazione e non libera iodio dall'ioduro di potassio in soluzione acetica. Lo credette il nitrosoderivato, senza farne nemmeno l'analisi.

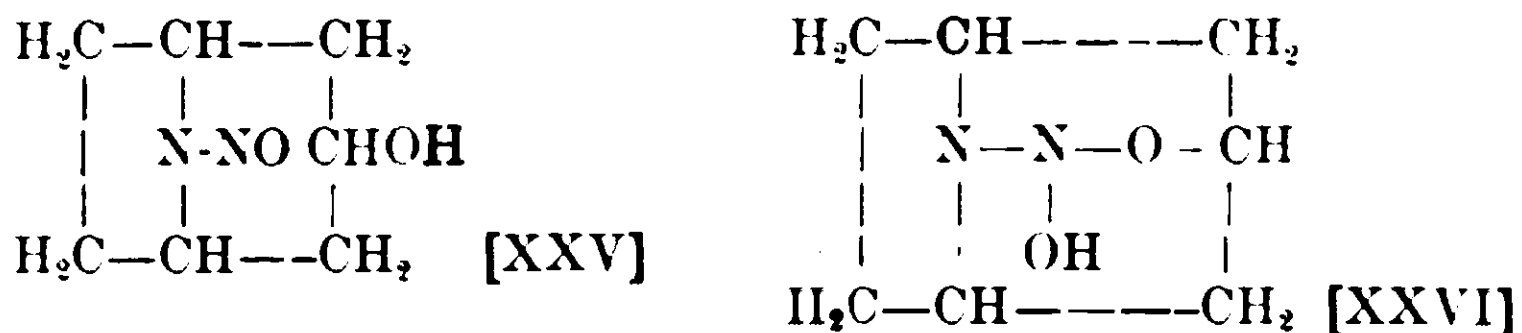
[1] Annalen, *216*, 343, (1883).

Ritornando a preparare tale prodotto trovammo che in tali condizioni si torma il nitrito della base. Ottenemmo pure questo sale nelle condizioni usate per la preparazione del composto della solanidina s., cioè in soluzione acquosa debolmente acidulata con ac. acetico ed operando a temperatura ordinaria. Allo stato puro è abbastanza stabile, dopo 4-5 ore di ebollizione in soluzione acquosa è rimasto inalterato.

Nelle medesime condizioni, ma riscaldando a b. m., ricavammo un bel prodotto della composizione centesimale del vero nitrosoderivato. Esso però nou dà la nitrosoreazione, non riduce nemmeno all'ebollizione il nitrato di argento ammoniacale sensibilizzato con un po' di KOH ; bollito con alcali non mostra con soluzione solforica di difenilammina formazione di ac. nitroso o nitrico; si trova questo invece dopo ebollizione con ac. cloridrico, mentre si ripristina in parte la tropigenina. Ridotto con Sn ed HCl a caldo ridiede la tropigenina inalterata. Disciolto in acqua per evaporazione a secco ritorna a cristallizzare col medesimo punto di fusione.

Per questo comportamento non si può ritenere come un vero nitrosoderivato [XXV], pur avendone la composizione; bensì come il composto azociclico [XXVI], isomero di esso:

```
H2C—CH——CH2
 |   |    |
 |  N-NO CHOH
 |   |    |
H2C—CH——CH2   [XXV]
```

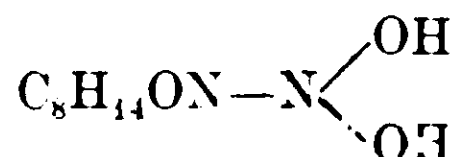
```
H2C—CH—————CH2
 |   |       |
 |   N—N—O - CH
 |   |   |   |
 |   '   OH  |
H2C—CH—————CH2  [XXVI]
```

cioè un ψ-nitrosocomposto.

Nella preparazione di questo prodotto due altre sostanze si riescono a separare, ma in piccola quantità, di cui la più abbondante presenta caratteri che ce la fanno ritenere come l'idrato del vero nitroso, cioè a dire il composto intermediario a tipo biossiidrazinico, come dimostreremo nella parte sperimentale.

— Della granatolina Ciamician e Silber ([1]), ne avevano descritto il nitrosoderivato, ottenuto trattandone la soluzione concentrata del cloridrato con nitrito sodico e facendo bollire per qualche tempo. Trovarono che cristallizza con 1 mol. di acqua, e fonde a 72-73°; ma la perde stando a lungo nel vuoto ed allora ha il p. f. 125°; e nessuno dei due termini dà la nitrosoreazione di Liebermann.

([1]) Gazz. chim. ital., *24*, II, 359 (1894).

Noi abbiamo in più osservato che sia per doppio scambio del cloridrato con nitrito di argento, sia col metodo usato con la solanidina s. si forma in primo tempo pure in questo caso il nitrito della base il quale fonde con decomposizione a 215-216°. Allo stato puro è un sale anch'esso stabile, che, come quello di tropigenina in soluzione acquosa dopo l'ebollizione di 4-5 ore è rimasto inalterato. Si trasforma invece nell'idrato del nitrosocomposto di C. e S. se la soluzione acquosa si acidica leggermente con ac. acetico

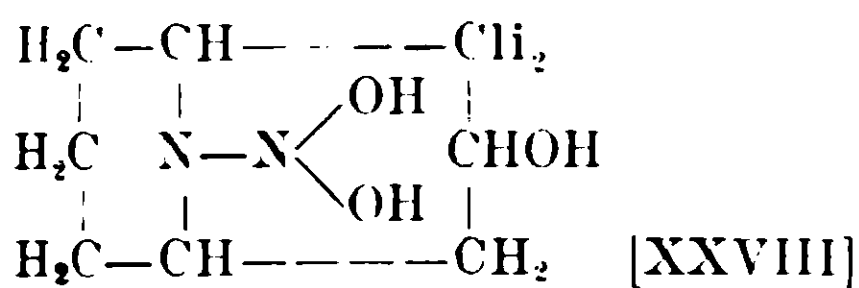
$$C_8H_{14}ONH.HNO_2 \qquad C_8H_{14}ON-N\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

nitrito di granatolina — idrato di nitrosogranatolina [XXVII]

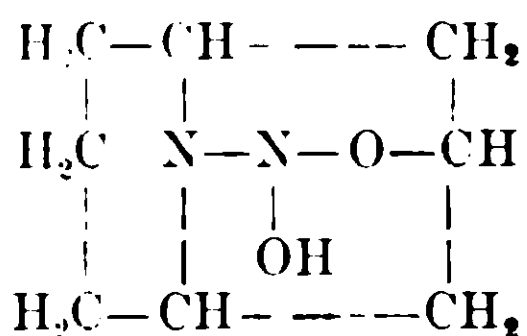
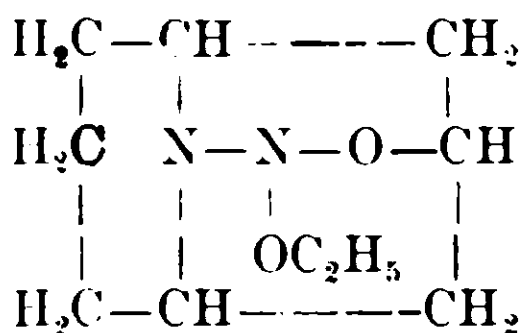
Quest'idrato presenta alcuni caratteri interessanti.

Perde 1 mol. di H_2O nel vuoto dopo pochi giorni, come avevano osservato C. e S., ed il prodotto anidro riacquista quest'acqua per semplice soluzione. A secco invece l'eliminazione dell'acqua avviene con una certa difficoltà e non uniformemente, come mostreremo nella parte sperimentale.

Non dà la nitrosoreazione di Liebermann, come avevano osservato C. e S.; bollito con alcali diluiti non libera ac. nitroso; e con gli acidi colora lentamente la cartina amido iodurata.

La soluzione acquosa ha reazione neutra, ed acidificata con HCl non dà precipitato con cloruro d'oro. In soluzione in alcool assoluto con etilato sodico e ioduro di etile in eccesso fornisce un etere monoetilico identico a quello che nelle medesime condizioni dà il prodotto anidro. Quest'etere non presenta la nitrosoreazione, idrolizzato con gli alcali rigenera l'idrato, carattere questo di un ester anzichè di un etere, per cui si deve ritenere che l'eterificazione non sia avvenuta nell'ossidrile alcoolico.

L'insieme di fatti trova a nostro avviso spiegazione ammettendo per queste sostanze le seguenti formole:

```
H₂C—CH—————CH₂                      H₂C—CH—————CH₂
 |    |   ,OH |                      |    |      |
H₂C  N—N<    CHOH                   H₂C  N—N—O—CH
 |    |   `OH |                      |    |  |   |
H₂C—CH—————CH₂      [XXVIII]         |    |  OH  |
                                    H₂C—CH—————CH₂
Idrato del vero nitroso p. f. 70-72°   ψ-Nitrosocomposto p. f. 125°

              H₂C—CH—————CH₂
               |    |      |
              H₂C  N—N—O—CH
               |    |  |   |
               |    | OC₂H₅ |
              H₂C—CH—————CH₂
          Etere del ψ-nitrosocomposto
```

La sola differenza rispetto ai corrispondenti composti della tropigenina sta nella grande facilità d'idratazione del nitrosocomposto e nella maggiore stabilità dell'idrato del nitroso. In nessuno dei prodotti si riscontra il gruppo — NO.

Ricerche più estese non ci fu possibile di eseguire per ora a dimostrare meglio le nuove formole, a causa di mancanza di prodotti di partenza [1].

PARTE SPERIMENTALE

I

Nitrito di tropigenina

$C_7H_{13}ON \cdot HNO_2$

Gr. 0,40 di cloridrato della base (1 mol.) in soluzione acquosa concentrata vennero trattati con gr. 0.376 di nitrito di argento (1 mol.) disciolto in quanto basta di acqua a lieve calore. Dopo un po' di tempo, agitando spesso per facilitare la separazione del c lo ruro di argento, si filtrò e si evaporò la soluzione a b. m. a bassa temperatura sino quasi a secchezza, terminando poi l'essicamento

(1) Tutto questo lavoro si è dovuto fare utilizzando soltanto gr. 4,2 (= L. **94,36**!) di cloridrato di tropigenina e gr. 3 (= L. 56,25!) di carbammato di granatolina, che ci furono gentilmente preparati dalla Fabb. Th. Schuchardt di Görlitz. Alcuni prodotti secondari, che avrebbero potuto presentare un grande interesse in queste ricerche, si ottennero in quantità così sparute da non averne potuto eseguire per ora un'analisi.

nel vuoto. Si ottenne così un residuo bianco, un po' grigiastro per tracce d'argento ridotto, cristallizzato in aghi. Venne disciolto in alcool assoluto e dalla soluzione filtrata venne riprecipitato con etere anidro che lo fece separare sotto forma di polvere bianca minutamente cristallizzata.

Lavato con etere e disseccato, dopo un secondo trattamento simile riscaldandolo in tubicino capillare ingiallisce verso 100° e fonde abbastanza nettamente a 160°. Continuando la purificazione il p. f. non andò più oltre.

Il medesimo prodotto abbiamo ottenuto nelle condizioni seguite per la solanidina s. (5,559), cioè trattando il cloridrato (disponendo solo di questo) con nitrito sodico un po' in eccesso, in liquido contenente la quantità calcolata di acido acetico ed operando a freddo. Per gr. 0,40 di quel sale (*1 mol.*) s'impiegarono gr. 0,25 di nitrito (mol 1 $^{1}/_{2}$) e gr. 0,22 di acito acetico (mol. 1 $^{1}/_{2}$). Si agì in soluzione alcoolica il più possibile concentrata. Mescolando le due soluzioni dopo qualche tempo si separò il cloruro sodico. Il liquido che non lasciava più nulla depositare venne trattato con etere anidro sino a precipitazione completa: precipitarono cristallini fini, bianchi, che frazionati per mezzo dell'alcool assoluto per separare l'acetato sodico che vi era commisto diedero dei cristallini facilmente solubili in acqua ed in alcool, di aspetto e comportamento col calore e verso i reattivi del tutto uguale a quello del prodotto precedente.

Si è formato nei due casi dunque il medesimo prodotto. Vi dosammo l'acido nitroso. Poichè la tropigenina non si ossida col permanganato potassico, che serve anzi a prepararla, s'utilizzò questo per il dosaggio, usandone una soluzione titolata decinormale della quale 1 cmc. corrispondeva a gr. 0,023524 di HNO_2. A questo scopo si sciolsero gr. 0,0504 di sostanza in cc. 250 di acqua dentro capsula di porcellana, si aggiunse goccia a goccia una miscela a volumi eguali della sudetta soluzione di $KMnO_4$ e di acido solforico al decimo in volume, riscaldando all'ebollizione, sino a colorazione persistente rosa.

Si consumarono cc. 11,3 di questa miscela, corrispondenti a cc. 5,65 di $KMnO_4$.

HNO_2 trovato $^0/_0$: 26,37 ; calcolato per $C_7H_{13}NO \cdot HNO_2$: 27,00

Come la composizione, così pure il comportamento della sostanza è quello di un nitrito. Un po' della soluzione acquosa, acidificata

con ac. acetico, libera tosto ed abbondantemente l'iodio dall'ioduro di potassio. Gli alcali ne mettono iu libertà la base: allo scopo si sciolse porzione del prodotto in pochissima acqua ed, introdotta la soluzione in un imbuto a rubinetto, vi si aggiunse un forte eccesso di potassa caustica solida e si estrasse poi ripetutamente con grande quantità di etere, dal quale, com'è noto, la tropigenina viene assai poco asportata. I liquidi eterei riuniti e distillati lasciarono un residuo cristallino.

Di questo una piccola porzione fu trasformata in cloroaurato: si ottenne in aghetti gialli p. f. 217-218°, corrispondenti del tutto al cloroaurato di tropigenina.

Il resto, disciolto in una miscela alcoolica eterea, fu sottoposto alla corrente di CO_2 secco e trasformato nel carbammato caratteristico, che si presentò. quale viene descritto [1], come sostanza bianca, ben cristallizzata, p. f. 166°.

Le acque madri alcaline contenevano notevole quantità di acido nitroso.

Il nitrito di tropigenina in soluzione acquosa è abbastanza stabile rispetto al calore, come mostreremo appresso, descrivendo la sua tentata trasformazione in idrato del nitrosocomposto.

Ψ-*Nitrosotropigenina.*

$C_7H_{12}N_2O_2$

Si sciolsero gr. 0,40 (1 mol.) di cloridrato di tropigenina ed un eccesso di nitrito sodico, cioè gr. 0,60 (circa mol. $2\ ^1/_2$) nella minore quantità possibile di acqua e vi si aggiunsero a riprese gr. 0,55 di ac. acetico, quantità corrispondente al nitrito. Poichè col riposo di qualche ora non si separò alcun prodotto, si riscaldò a b. m., lasciando concentrare sino quasi alla totale eliminazione dell'acqua. Il residuo sciropposo per raffreddamento cristallizza. Dopo averlo conservato un po' di tempo nel vuoto su potassa. la massa solida distaccata venne estratta ripetutamente a caldo con etere anidro, che si colora in giallo pallido ed evaporato lascia un residuo cristallino giallo-roseo, contenente però ancora dell'acido acetico. Per togliere questo si dibattè la soluzione eterea della sostanza con polvere di

[1] Willstätter, Berichte *29*, 1580 (1896).

carbonato di bario e si filtrò: con l'evaporazione graduale del solvente si separò il prodotto ben cristallizzato in rosette uniformi di aghi bianchi per se, ma con una lieve tinta rosea per traccia di sostanza estranea, che si riesce a togliere con difficoltà. Puro fonde a 195-196°.

Disseccato nel vuoto, all'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1353: CO_2 gr. 0,2679; H_2O gr. 0,0986.

Sostanza gr. 0,1642: N cc. 25,8 a 13° e 751 mm. di Hg.

Trovato %: C 54,00; H 8,16; N 18,26.

Calcolato per $C_7H_{12}N_2O_2$: C 53,81; H 7,74; N 17,95.

La composizione lo farebbe ritenere un nitrosocomposto, formatosi, come di solito, dalla condensazione dell'acido e della base con eliminazione di 1 mol. di H_2O. Il comportamento invece è quello di un pseudonitroso. Oltre che in etere è facilmente solubile in alcool, in acqua e negli altri solventi neutri. Con gli alcali diluiti non dà acido nitroso, nemmeno all'ebollizione. Bollito con ac. cloridrico colora lentamente la cartina amidoiodurata e si possono anche raccogliere dei vapori nitrosi; ma non sviluppa N ovvero altro gas insolubile in acqua; e dalle acque madri di questo trattamento per evaporazione a secco dopo neutralizzazione e ripresa con alcool assoluto si ricavano due prodotti azotati basici, di cui uno dà il cloroaurato caratteristico della tropigenina, p. f. 215-216°; e l'altro rimasto nelle acque madri di questo sale doppio non si è potuto ancora identificare a causa della scarsa quantità che se ne è avuta.

Con soluzione solforica di difenilammina non dà colorazione azzurra. Col reattivo di Liebermann dà lievissima colorazione giallo-rosea, che scompare del tutto alcalinizzando. Riducendolo fornisce la tropigenina: allo scopo si fece bollire per mezz'ora con limatura di stagno in soluzione cloridrica; dal liquido si eliminò lo stagno con H_2S e dal filtrato concentrato con idrato potassico si mise in libertà la base, che fu identificata facendone il cloroaurato ed il carbammato.

Non presenta tendenza ad addizionare acqua per trasformarsi in idrato. Se ne disciolse un campione ben puro, p. f. 195-196°, in acqua a caldo e la soluzione venne abbandonata a se all'aria, alla temperatura dell'ambiente di circa 20°. Con l'evaporazione del solvente si riottenne la sostanza inalterata p. f. 195-196°.

Altrettanto avviene se in soluzione acquosa si fa bollire prolun-

gatamente e poscia si evapora quasi a secchezza a bagno maria. Cristallizza sempre il prodotto inalterato anidro, col p. f. sudetto.

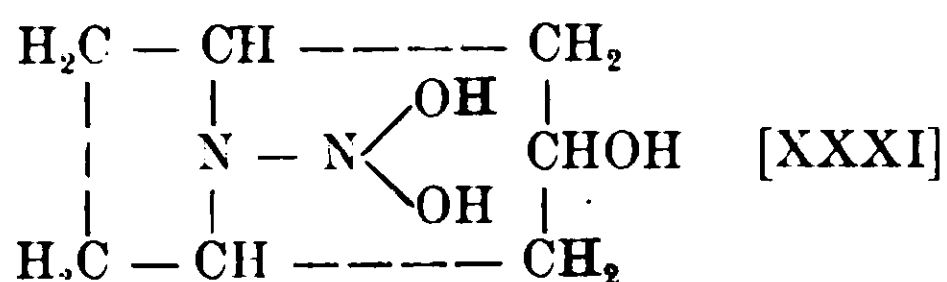
Per tutti questi fatti siamo stati indotti ad ammettere per questo corpo, anzichè la formola di vero nitroso [XXV], quella [XXVI] che ne abbiamo dato nell'introduzione; ed abbiamo creduto bene chiamarlo Ψ-nitrosotropigenina, termine generico che lascia impregiudicata la questione della costituzione.

Idrato di nitrosotropigenina.

In una preparazione della Ψ-nitrosotropigenina sudetta, eseguita facendo agire sul cloridrato della base il nitrito sodico in presenza di HCl, operando in soluzione quanto più è possibile concentrata e poi riscaldando per circa mezz'ora, si separarono anzitutto dopo qualche tempo delle goccioline oleose, che solidificarono col raffreddamento. Questo prodotto purificato dall'etere era il Ψ-nitrosoderivato p. f. 195-196^0 descritto sopra. Le acque madri acquose, dalle quali si era separata questa prima porzione, per evaporazione spontanea lasciarono separare altri cristalli pur essi identificati per Ψ-nitrosotropigenina. Dopo qualche giorno però cominciò una cristallizzazione in aghetti, ben diversa da quella del nitrosoderivato. Raccolti questi cristalli separatamente e lavati alquanto con poca acqua, dopo essiccamento completo furono trattati con etere, nel quale a caldo si sciolgono, sebbene con difficoltà, lasciando uno scarsissimo residuo giallo aranciato, pastoso, che non si potè caratterizzare, contenente del nitrito. Dalla soluzione eterea cristallizza di colorito bianco. Ha il p. f. di circa 160^0 con decomposizione, come il nitrito; il quale invece, come abbiamo detto, è insolubile in etere. Con la soluzione solforica di difenilammina dà intensa colorazione azzurra. Con qualche goccia di soluzione di KI acidificando con acido acetico sul momento non si osserva liberazione di iodio; col riposo invece il liquido ingiallisce e la salda d'amido si colora in azzurro. Ricristallizzato dall'acqua conserva i suoi caratteri, fra cui la solubilità nell'etere.

La quantità che se ne ricavò era però così esigua che non fu possibile farne un'analisi. Cristallizzata dall'etere e lasciata a sè per parecchi giorni nel vuoto su H_2SO_4 il p. f. si va modificando, ma persiste a lungo l'azione sulla soluzione solforica di difenilammina.

Questo comportamento ci induce a supporre che il nuovo prodotto possa essere l'idrato del vero nitrosocomposto, il quale, come abbiamo detto, sarebbe il composto a tipo biossiidrazinico:

$$\begin{array}{lllll} H_2C - CH & ----- & CH_2 & & \\ \mid \quad\; \mid & \quad\; /OH & \mid & & \\ \mid \quad\; N - N & & CHOH & & [XXXI] \\ \mid \quad\; \mid & \quad\; \backslash OH & \mid & & \\ H_2C - CH & ----- & CH_2 & & \end{array}$$

termine intermediario per le ulteriori condensazioni, rappresentate in questo caso in grande prevalenza, nelle condizioni esposte, dalla Ψ-nitrosotropigenina, che abbiamo descritto sopra.

Cercammo di ottenere questo corpo [XXXI] dal nitrito di tropigenina, per trasposizione. A questo scopo abbiamo eseguito diversi tentativi. Per mezzo della fusione il sale si decompone; lasciando raffreddare e scaldando di nuovo la fusione è graduale ed incomincia già prima di 100° senza però permettere un qualche rilievo.

Disciolto il nitrito in acqua venne riscaldato a b. m. Avendo avuto dopo 2 ore l'evaporazione completa del solvente, si continuò a riscaldare il residuo alla stessa temperatura per altre due ore, poi si riprese con alcool assoluto: da questo solvente si separò in aghi prismatici, che non cedono nulla all'etere assoluto e presentano ancora tutti i caratteri del nitrito inalterato.

In un'altra esperienza ne mettemmo la soluzione acquosa a bollire a ricadere per circa 5 ore. La soluzione fu poi portata a secco ed il residuo estratto con etere: questo per evaporazione non lasciò nulla di apprezzabile. La sostanza insolubile in etere presenta ancora i caratteri del nitrito, salvo un leggero abbassamento nel p. f.

Si ripetè l'esperienza facendo bollire per 3 ore la soluzione del nitrito, dopo l'aggiunta di una goccia d'acido acetico; si portò poi a secco e si riprese con etere, che lasciò una porzione indisciolta, e parte ne asportò. Questa dopo ulteriore separazione del solvente ed ulteriore purificazione che non si potè ripetere più di due volte fuse a 190°: era quindi il Ψ-nitrosocomposto.

La parte insolubile non diede più la reazione dei nitriti e probabilmente è l'acetato della base.

II.

Nitrito di granatolina.

$C_8H_{15}ON . HNO_2$

Si preparò questo sale coi due metodi usati per il nitrito di tropigenina. cioè o per doppio scambio tra il nitríto di argento ed il cloridrato della base, ovvero facendo agire il nitrito sodico sulla soluzione della base acida per acido acetico.

Sia nel primo che nel secondo processo si ottenne uno stesso prodotto, di comportamento analogo a quello della tropigenina, cioè coi caratteri di un nitrito. Venne pur esso purificato sciogliendolo in alcool assoluto e riprecipitandolo con etere anidro. Per ultimo fu cristallizzato da una miscela alcoolica eterea. Si presenta in aghetti bianchi, che fondono a 215-216^0 con decomposizione. Gli acidi e gli alcali diluiti ne mettono tosto in libertà l'acido nitroso o la base. Se ne determinò l'acido nitroso col metodo usato per l'altro sale.

Gr. 0,0622 di sostanza richiesero cc. 6,6 $KMnO_4$ decinormale, pari a gr. 0,01552 di HNO_2.

HNO_2 trovato $^0/_0$ 24,89; calcolato per $C_8H_{15}NO . HNO_2$: 24,99.

Anche questo nitrito è molto stabile, poichè sottoposto al trattamento descritto per quello di tropigenina diede i medesimi risultati; e cioè mentre con la fusione in tubo capillare anch'esso si decompone e dopo raffreddamento nella successiva fusione si liquefa gradualmente, in soluzione acquosa rimase inalterato sia dopo il riscaldamento ugualmente condotto che nell'altro caso a. b. m. per circa 4 ore, sia dopo avere fatto bollire a ricadere per circa 5 ore.

Invece anche in questo caso acidificando con una goccia di acido acetico e facendo bollire si estrasse della sostanza p. f. 68-70^0, che aveva tutto l'aspetto ed i caratteri dell'idrato di nitrosogranatolina di C. e S.

Idrato di nitrosogranatolina.

$C_{18}H_{16}O_2N_2 . H_2O$

Ciamician e Silber (l. c.) ottennero questo corpo trattando la soluzione concentrata del cloridrato di granatolina con nitrito sodico e facendo bollire per qualche tempo: col raffreddamento si deposita

come sostanza oleosa, che, estratta con etere, dov'è poco solubile, e disciolta in acqua bollente, si separa in fogliette larghe, quasi prive di colore p. f. 72-73°.

Il medesimo prodotto noi abbiamo ottenuto dal nitrito puro, descritto sopra sciogliendolo in acqua acidificata con acido acetico e riscaldando a b.m. sino quasi a secchezza. Il residuo oleoso venne asportato con etere e cristallizzato dall'acqua bollente: si ottenne in belle laminette bianche p.f. 72-73°. E' solubile in acqua, alcool, cloroformio, benzolo, meno nell'etere, pochissimo nell'etere di petrolio. La soluzione acquosa di questo idrato ha reazione neutra. Quella in acido cloridrico concentrato con soluzione di $AuCl_3$ non dà precipitato.

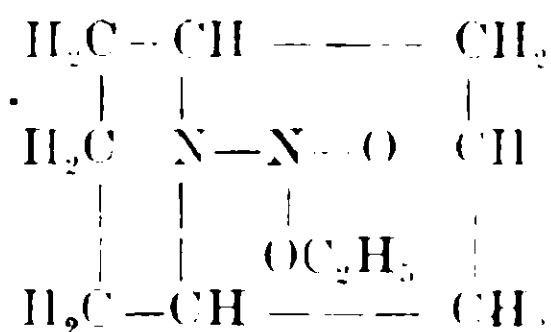
Avendo tenuto quest'idrato per otto giorni nel vuoto su H_2SO_4 lo trovammo trasformato nel prodotto anidro di C. e S., p.f. 125°. Questo disciolto in acqua per evaporazione del solvente a temperatura ordinaria ci diede l'idrato p. f. 70-72°.

Questo idrato invece se, dopo averne preso il p. f., si lascia raffreddare, solidifica e ritorna a fondere quasi alla medesima temperatura, o solo poco meno (68-70°). Riscaldato alla stufa a 105° per due ore resta sempre fuso a questa temperatura; col raffreddamento si rapprende in massa cristallina, che fonde irregolarmente a circa 40° ed è un miscuglio di prodotti.

Tra questi abbiamo potuto separare il nitrosocomposto anidro, p. f. 125°, solo in piccola parte, asportandolo con etere assoluto. Il resto, che è quasi la metà, rimane insolubile in etere, ma ne abbiamo avuto così poco da non poterlo studiare.

C. e S. avevano dimostrato che nessuno dei due prodotti dà la nitrosoreazione di Liebermann. Noi aggiungeremo che l'idrato bollito con soluzione diluita di potassa non dà la reazione dell'ac. nitroso col reattivo di Griess. Bollito con ac. cloridrico diluito molto lentamente mette in libertà ac. nitroso, riconoscibile con la cartina amido ioduràta. Riscaldato in alcool assoluto con etilato sodico e ioduro di etile in eccesso dà il seguente composto:

Etere monoetilico della ψ nitrosogranatolina.

```
H2C — CH ———— CH2
 |     |         |
H2C    N—N—O    CH
 |     |   |     |
 |     |  OC2H5  |
H2C — CH ———— CH2
```

Trattammo l'idrato di nitrosogranatolina p. f. 70-72° con una soluzione di etilato sodico, preparata in alcool assoluto, corrispondente ad un po' più di tre atomi di sodio per 1 mol. della sostanza, aggiungemmo un eccesso di joduro di etile, e mettemmo a ricadere all'ebollizione per circa un'ora. La soluzione rimase limpida e non si si separò nulla per raffredamento. Si lasciò evaporare completamente nel vuoto. Il residuo cristallino si riprese con etere anidro che lasciò indisciolto etilato e joduro sodico; separato l'etere rimase un residuo oleoso che a poco a poco andò in parte cristallizzando. Trattammo allora con miscela di etere di petrolio ed alcool assoluto: da questa per evaporazione si separò pure in parte cristallizzato ed in parte oleoso, ma col riposo cristallizza tutto. Se ne completò la purificazione dall'etere anidro, dal quale si ottenne in prismi schiacciati, bianchi, p. f. 65-67°.

All'analisi gr. 0,1148 di sostanza disseccata nel vuoto diedero gr. 0,2552 di CO_2 e gr. 0,0941 di H_2O.

Trovato per $^0/_0$: C 60,63; H 9 43.

Calcolato per $C_{10}H_{18}N_2O_2$: C 60,50; H 9,18.

E' una sostanza solubilissima in acqua, con reazione neutra, in alcool, facilmente in etere, cloroformio, meno in benzolo, assai poco in etere di petrolio. La soluzione cloridrica non precipita con $AuCl_3$ e $Pt\ Cl_4$.

Non dà la nitrosoreazione di Liebermann. Riscaldata all'ebollizione con alcali diluiti per circa mezz'ora, portata a secco a b. m., e ripreso il residuo con etere ridà l'idrato p. f. 70-72°.

Il medesimo prodotto abbiamo ottenuto impiegando il nitrosocomposto anidro p.f. 125° ed operando nelle stesse condizioni. Il prodotto ottenuto dopo un giorno di riposo nel vuoto si presentava ancora oleoso, giallo.

Si potè purificare subito lavandolo con etere di petrolio, dove è insolubile, trattandolo con benzolo, nel quale si disciolse in buona parte, e precipitando da questa soluzione filtrata con etere di petrolio; si depositano subito delle squamette bianche lucenti, che dopo un solo trattamento fondono già a 65 67°, conservano il medesimo punto di fusione con un'altra cristallizzazione ottenuta nello stesso modo e presentano tutti i caratteri descritti per l'altro preparato.

Pavia — Istituto di Chimica generale dell'Università, luglio 1914.

———

Eterificazione di o-ossiazocomposti.

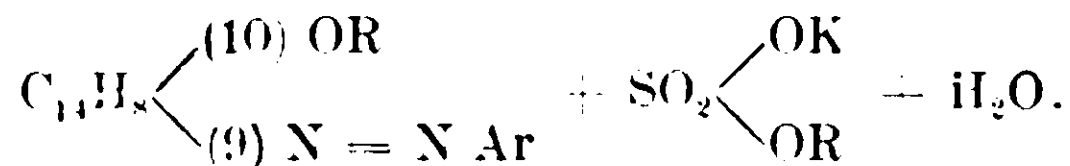
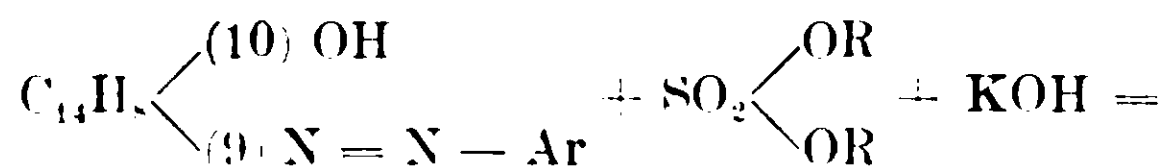
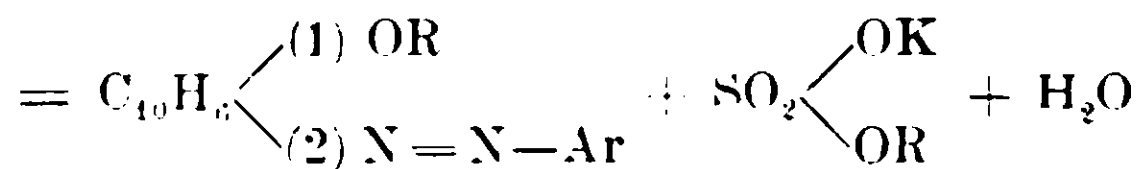
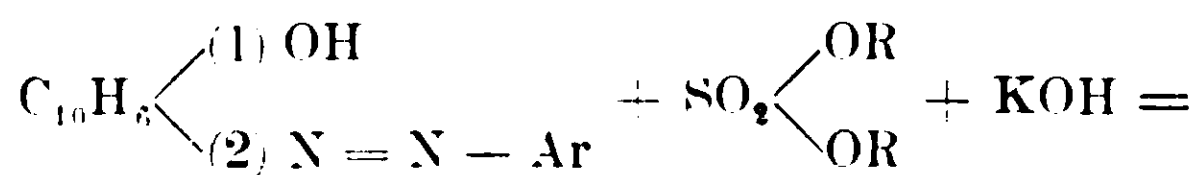
Nota V di G. CHARRIER e G. FERRERI.

Anche gli o-ossiazocomposti derivanti dall'α-naftol e dal 10-fenantrol, cioè i 2-arilazo-1-naftoli e i 9-arilazo-10-fenantroli, reagiscono col solfato di metile e di etile in presenza di soluzioni alcaline concentrate colla forma azoica formando O-eteri, secondo le equazioni generali:

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ OH\\(2)\ N=N-Ar\end{cases} + SO_2\begin{cases}OR\\OR\end{cases} + KOH =$$

$$= C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ OR\\(2)\ N=N-Ar\end{cases} + SO_2\begin{cases}OK\\OR\end{cases} + H_2O$$

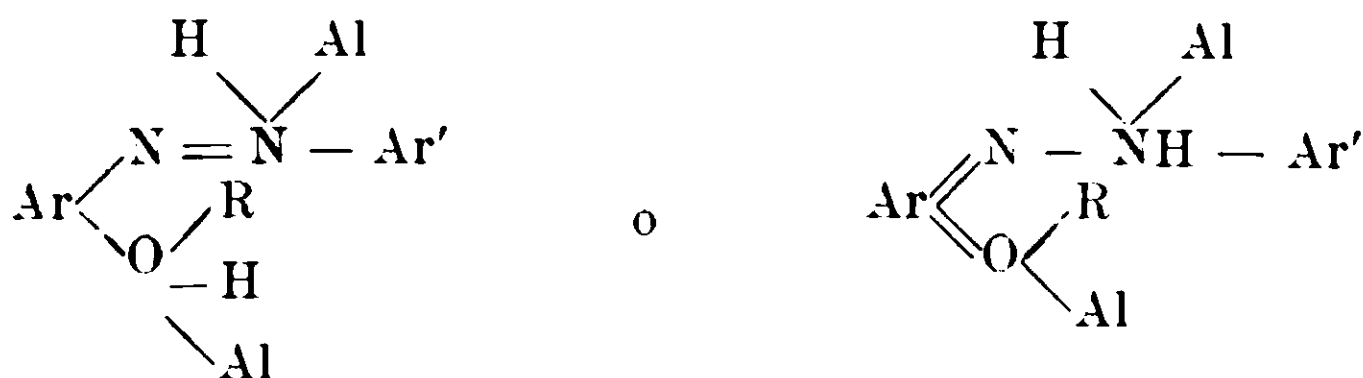
$$C_{14}H_8\begin{cases}(10)\ OH\\(9)\ N=N-Ar\end{cases} + SO_2\begin{cases}OR\\OR\end{cases} + KOH =$$

$$C_{14}H_8\begin{cases}(10)\ OR\\(9)\ N=N\ Ar\end{cases} + SO_2\begin{cases}OK\\OR\end{cases} + H_2O.$$

I composti così ottenuti sono sostanze ben cristallizzate, di color arancio a rosso vivo, che si fondono senza decomporsi a temperatura inferiore a quella di fusione degli o-ossiazocomposti, da cui derivano [1].

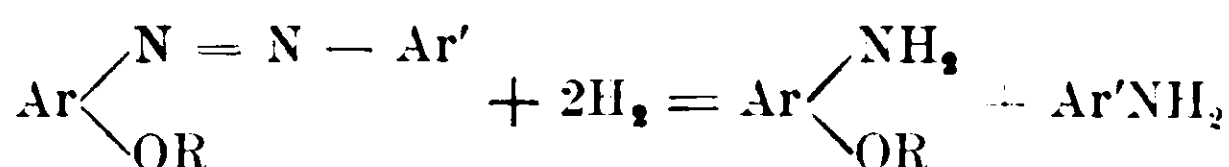
Sono inoltre notevolmente più solubili di questi nei comuni solventi organici. Anche per questi eteri il potere basico è notevolmente più grande di quello degli o-ossiazocomposti corrispondenti e questo accrescimento della basicità proviene indubbiamente dall'ossigeno eterificato che ha funzione basica più forte: inoltre tutti i sali ottenuti allo stato solido e analizzati contengono due equivalenti di acido, e quelli della serie del 10-fenantrol non potuti isolare, reagiscono come se pure in essi la base funzionasse da biacida; perciò possiamo

[1] Per gli eteri dei 2-arilazo-1-naftoli il punto di fusione degli eteri etilici risultò costantemente (salvo uno o due casi) più basso degli eteri metilici corrispondenti, mentre per gli eteri derivanti dal 10-fenantrol si notò il caso opposto, cioè gli eteri metilici si fusero a temperatura più bassa dei corrispondenti eteri etilici.

ad essi attribuire in modo generale, per le ragioni già altrove ampiamente esposte [1], una delle due forme tautomere

$$Ar{<}\begin{matrix}N=\overset{H\ \ Al}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}-Ar' \\ O{<}\begin{matrix}R\\-H\\Al\end{matrix}\end{matrix} \qquad o \qquad Ar{<}\begin{matrix}N-\overset{H\ \ Al}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}H-Ar' \\ O{<}\begin{matrix}R\\Al\end{matrix}\end{matrix}$$

in cui Al rappresenta un atomo di alogeno o un residuo acido monovalonte.

Gli eteri. qui studiati, coll'idrogeno nascente si scindono in una amina primaria e nell'etere di un aminofenol secondo lo schema

$$Ar{<}\begin{matrix}N=N-Ar'\\OR\end{matrix} + 2H_2 = Ar{<}\begin{matrix}NH_2\\OR\end{matrix} + Ar'NH_2$$

dimostrandosi così per O-eteri.

Gli eteri descritti in questa nota. come quelli descritti nelle altre sulla « Eterificazione di O-ossiazocomposti » [2] sono molto resistenti agli alcali caustici concentrati anche bollenti, poichè si formano in presenza di soluzioni alcaline molto concentrate e scaldate all'ebollizione : di fronte agli acidi si comportano diversamente, poichè mentre gli eteri dei derivati dell'α-naftol, cioè dei 2-arilazo-1-naftoli, ad eccezione degli eteri dei 2-oanisil- e dei 2-ofenetil-azo-1-naftoli, sono straordinariamente resistenti alle soluzioni acide sia diluite che concentrate anche bollenti, e i cloridrati di essi scaldati perdono acido cloridrico senza che avvenga decomposizione dell'etere, gli eteri dei derivati del 10-fenantrol e quelli dei 2-o-anisil- e dei 2-o-fenetil-azo-1-naftoli vengono invece saponificati molto facilmente dagli acidi diluiti, e i cloridrati di questi ultimi si decompongono per azione del calore in massima parte nell'ossiazocomposto corrispondente e nel cloruro del radicale alcoolico contenuto nell'etere da cui provengono.

Intendiamo con questa Nota di portare un efficace contributo allo studio degli o-ossiazocomposti dell'α-naftol e del 10-fenantrol e

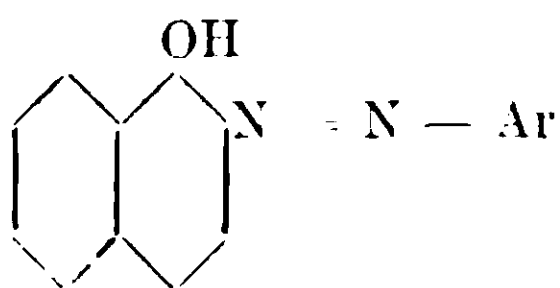
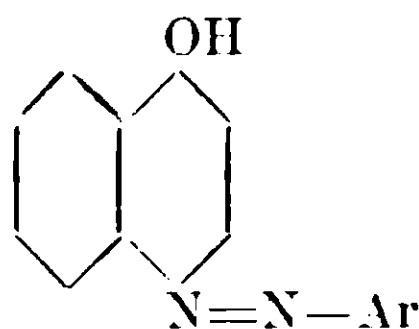
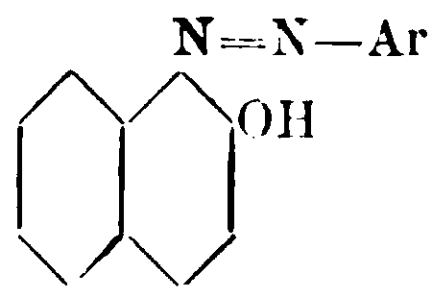
(1) Nota I, G. *42*, II, 117 (1912); Nota II, G. *43*, I, 543 (1913); Nota III, G. *43*, II, 211 (1913): Nota IV, G. *43*, 227 (1913); vedi inoltre G. *43*, II, 148 (1913); G. *44*, I, 120 (1914).

(2) Vedi loco citato.

dei loro eteri ancora così poco noti: poichè il metodo di eterificazione coi solfati alchilici ci permette di ottenerli facilmente (poichè decorre con rendimento quantitativo) in quantità rilevante, non dubitiamo che saranno così possibili su questi composti e sui loro sali interessanti ricerche, che metteranno sempre più in evidenza la tendenza negli o-ossiazocomposti sopracitati a reagire nella forma azoica contenente il nucleo aromatico e non nella forma chinonica, contenente l'anello chinonico in queste condizioni evidentemente meno stabile.

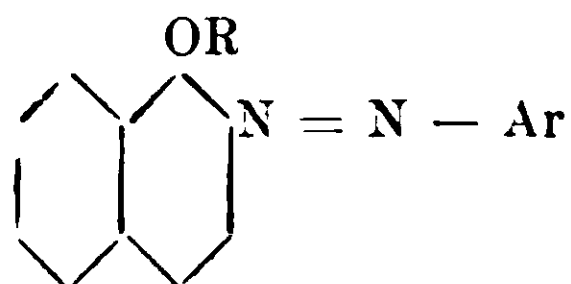
I. Eteri di 2-ariiazo-I-naftoli.

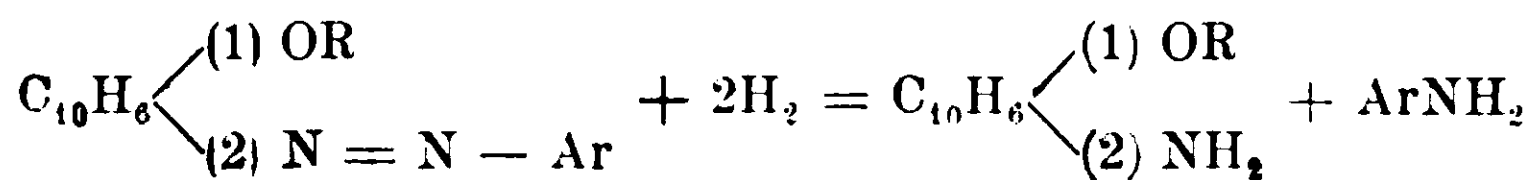
Gli o ossiazocomposti, che si possono ottenere per zione dei cloridrati delle arilidrazine ArNH . NH_2 sul β-naftochinone e che si formano inoltre sempre accanto ai p-ossiazocomposti per azione dei cloruri di arildiazonio sull'α-naftol, come ha recentemente dimostrato uno di noi ([1]), reagiscono facilmente coi solfati di metile e di etile in presenza di un eccesso di soluzioni alcaline concentrate trasformandosi negli eteri metilici ed etilici corrispondenti. Poichè sono pochi i 2-arilazo 1-naftoli finora descritti (2-fenilazo-1-naftol, 2-o-tolilazo-1 naftol e 2-p-tolilazo-1-naftol) e si conoscono soltanto gli eteri metilico ed etilico del 2-fenilazo-1-naftol ([2]), le nostre ricerche, che aggiungono molti termini a questa interessante serie e rendono noti gli eteri metilici ed etilici di essi assieme alle loro più spiccate proprietà, permettono così un utile raffronto colla serie degli eteri degli 1-arilazo-2-naftoli (arilazo-β-naftoli) e con quella degli eteri dei 4-arilazo-1-naftoli già note. Così in gran parte per le nostre ricerche si conoscono le proprietà degli eteri degli isomeri arilazonaftoli, i quali, come è noto, corrispondono ai tre schemi generali seguenti:

OH — N = N — Ar | OH, N=N—Ar | N=N—Ar, OH

2-arilazo-1-naftoli (o-arilazo-α-naftoli) | 4-arilazo-2-naftoli (p-arilazo-2-naftoli) | 1-arilazo-2-naftoli (arilazo-β-naftoli)

([1]) G. Charrier e L. Casale. Sugli o-ossiazocomposti derivanti dall'α-naftol, G. *43*, I, 607 (1914).

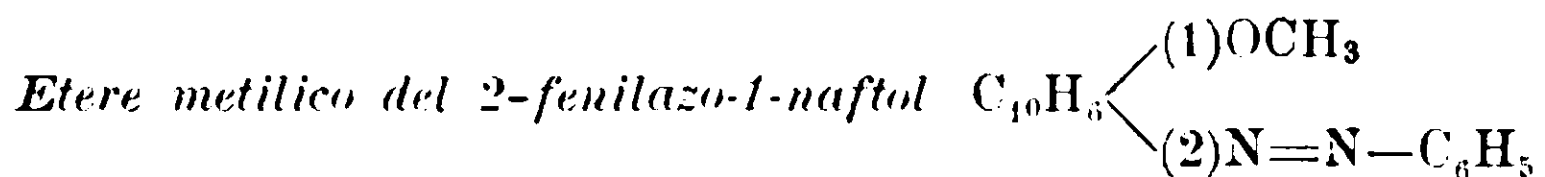
([2]) Zincke, B. *16*, 1563 (1883): Zincke e Bindewald, B. *17*, 3030 (1884): Zincke e Rathgen, B. *19*, 2491 (1886); Noelting, Grandmougin e Freimann, B. *42*. 1385 (1909).

Gli eteri che descriviamo nella prima parte di questo lavoro, derivanti dal primo dei tre schemi isomeri sopra riportati, aventi cioè la formola generale

$$\text{(naftalina con OR in 1 e } N = N - Ar \text{ in 2)}$$

sono sostanze ben cristallizzate, molto stabili, dotate di colore che varia dal giallo oro al rosso arancio sino al rosso vivo. Molto resistenti agli ordinari agenti di saponificazione (acidi e basi anche in soluzione concentrata e bollente), vengono facilmente scissi dall'idrogeno nascente in amina primaria ed etere del 2-amino-1-naftol secondo l'equazione generale:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} (1)\ OR \\ (2)\ N = N - Ar \end{cases} + 2H_2 = C_{10}H_6 \begin{cases} (1)\ OR \\ (2)\ NH_2 \end{cases} + ArNH_2$$

si comportano cioè sempre alla riduzione come O-eteri.

Le proprietà basiche in questi eteri sono un po' meno spiccate che in quelli della serie degli arilazo-β-naftoli, e infatti i sali che ne risultano sono più facilmente dissociati dai solventi e si dimostrano soltanto stabili in presenza di un forte eccesso dell'acido che contengono. I cloridrati, per esempio, si ottengono soltanto saturando con acido cloridrico secco le soluzioni degli eteri in etere assoluto, mentre i cloridrati degli eteri degli arilazo-β-naftoli precipitano immediatamente aggiungendo in piccolo eccesso soluzione eterea di acido cloridrico. Coll'acido nitrico sciolto in etere si ottengono nitrati molto ben cristallizzati, abbastanza stabili, di cui si sta proseguendo lo studio.

Etere metilico del 2-fenilazo-1-naftol $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OCH_3 \\ (2)N{=}N{-}C_6H_5 \end{cases}$

Ottenuto col solfato di metile dall'ossiazocomposto corrispondente col metodo solito di eterificazione degli o-ossiazocomposti, forma, come venne già altrove descritto [1], e secondo i dati di Noelting, Grandmongin e Freimann [2], splendide lamelle lucenti di color giallo oro ad arancio, fusibili a 102-103°.

(1) G. ***44***, I, 607, (1914).
(2) B. *42*, 1385 (1909).

Ridotto in soluzione acetica con polvere di zinco fornisce anilina ed etere metilico del 2-amino-1-naftol $C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)OCH_3 \\ \diagdown(2)NH_2\end{matrix}$, sostanza ben cristallizzata in fogliette bianche, facilmente volatile col vapor d'acqua fusibile secondo i dati di Noelting, Grandmongin e Freimann a 49° (1).

Cloridrato $C_{17}H_{14}N_2O.2HCl$. Ottenuto saturando una soluzione dell'etere in etere anidro con acido cloridrico secco, è costituito da aghetti di color rosso-cupo con riflessi metallici verdi. che scaldati perdono rapidamente l'acido cloridrico senza che abbiasi alcuna alterazione dell'etere. Il residuo infatti fonde a 102°-103° ed è costituito da etere metilico del 2-fenilazo-1-naftol.

Poco stabile, coll'acqua si scinde istantaneamente fornendo etere metilico del 2-fenilazo-1-naftol, fusibile a 102°-103°.

Contiene due molecole di acido cloridrico.

Gr. 1,1620 di sostanza impiegarono cc. 6,7 di idrato sodico $N/_1$, corrispondenti a gr. 0,244282 di acido cloridrico. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{17}H_{14}N_2O.2HCl$: Ac. cloridrico 21,79

Trovato: » » 21,01.

Il cloridrato dell'etere metilico del 2-fenilazo-1-naftol si decompone rapidamente all'aria umida, ed anche nel vuoto secco perde rapidamente l'acido cloridrico, mentre invece si può conservare a lungo a pressione ordinaria in atmosfera di acido cloridrico.

Etere etilico del 2-fenilazo-1-naftol $C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)OC_2H_5 \\ \diagdown(2)N=N-C_6H_5\end{matrix}$

Ottenuto per azione del solfato di etile sul 2-fenilazo-1-naftol in presenza di eccesso di soluzione di idrato potassico al 50 %, col metodo generale di eterificazione degli o-ossiazocomposti da noi trovato, forma cristallizzato dall'alcool aghi prismatici rossi, riuniti in aggregati, fusibili a 46° (2).

Gr. 0,2042 di sostanza diedero cc. 18 di azoto (Ho=740,209 t = 17°), ossia gr. 0,020480.

Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{18}H_{16}N_2O$: azoto 10,14

Trovato: » 10,02.

(1) Vedi loco citato.

(2) Noelting, Grandmongin e Freimann [B. **42**, 1384 (1909)] trovarono 44° per l'etere ottenuto col ioduro di etile. Vedi anche B. **24**, 1592 (1891).

Molto solubile in tutti i solventi organici comunemente impiegati salvo che nella ligroina, si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa. È insolubile negli acidi diluiti anche all'ebollizione.

Ridotto in soluzione acetica con polvere di zinco fornisce anilina ed etere etilico dal 2-amino-1-naftol $C_{10}H_6\begin{cases}(1)OC_2H_5\\(2)NH_2\end{cases}$, fusibile a 49°-50°, secondo i dati di Noelting, Grandmougin e Freimann [1].

Cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$. Cristallizza dall'etere in pagliette di color rosso-granato scuro con riflesso metallico dorato, quando si satura una soluzione eterea dell'etere con acido cloridrico secco.

Gr. 0,6062 di sostanza impiegarono cc. 34 di idrato sodico $N/_{10}$, corrispondenti a gr. 0,123964 di acido cloridrico.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$: ac. cloridrico 20,91

Trovato : » » 20,28.

Questo cloridrato dimostra le stesse proprietà di quello dell'etere metilico, cioè si decompone rapidamente all'aria e viene istantaneamente idrolizzato dall'acqua. Scaldato sviluppa rapidamente l'acido cloridrico che contiene, trasformandosi nell'etere etilico da cui deriva fusibile a 46°.

Nitrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HNO_3$. Si separa in forma di piccoli cristalli di color rosso granato scuro con riflesso metallico verde, quando si aggiunge una soluzione eterea di acido nitrico ad una soluzione dell'etere etilico in etere assoluto raffreddando bene in miscuglio di ghiaccio e sale. Scaldato verso 47-48° dà luogo senza fondere a una energica reazione con sviluppo di vapori nitrosi, colorandosi in giallo chiaro : continuando il riscaldamento si nota fusione soltanto verso 143°-145°.

Il nitrato dell'etere etilico del 2-fenilazo-1-naftol contiene due molecole di acido nitrico, poichè ha dato all'analisi i numeri seguenti :

Gr. 0,1944 di sostanza diedero cc. 23 di azoto (H=743,437t=15°), ossia gr. 0,026496.

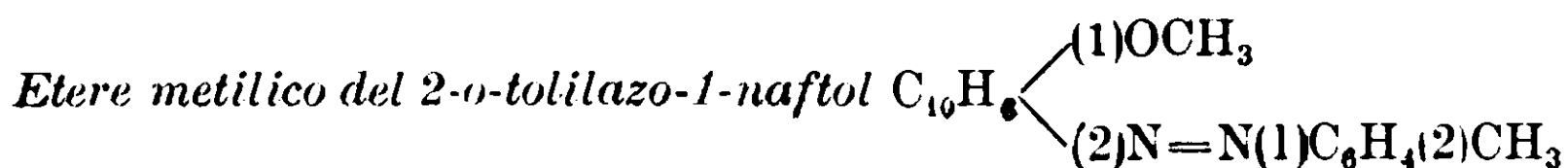
Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O.2HNO_3$: azoto 13,93

Trovato : » 13,62.

[1] Vedi loco citato.

Il nitrato dell'etere etilico del 2-fenilazo-1-naftol è abbastanza stabile all'aria e solamente dopo qualche giorno può assorbire una quantità di acqua sufficiente per decomporlo. Coll'acqua si idrolizza prontamente, più lentamente coll'alcool e coll'etere assoluti, che lo sciolgono però abbondantemente se non contengono acido nitrico.

Etere metilico del 2-o-tolilazo-1-naftol $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OCH_3 \\ (2)N=N(1)C_6H_4(2)CH_3 \end{cases}$

Cristallizza dall'alcool in mammelloni di finissimi aghetti di color giallo-ranciato, fusibili a 60-61°.

Gr. 0,1184 di sostanza diedero cc. 10,5 di azoto (Ho=743,437 t=17°). ossia gr. 0,011999.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O$: azoto 10,14

Trovato: » 10,13.

Molto solubile a caldo nell'alcool, meno a freddo, si scioglie molto nell'etere, nel cloroformio, nel benzolo, poco invece nella ligroina.

L'acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione rossa. È insolubile negli acidi diluiti anche a caldo.

Cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$. Si separa da una soluzione assoluta dell'etere con acido cloridrico secco in forma di pagliette lucenti di color verde cantaride.

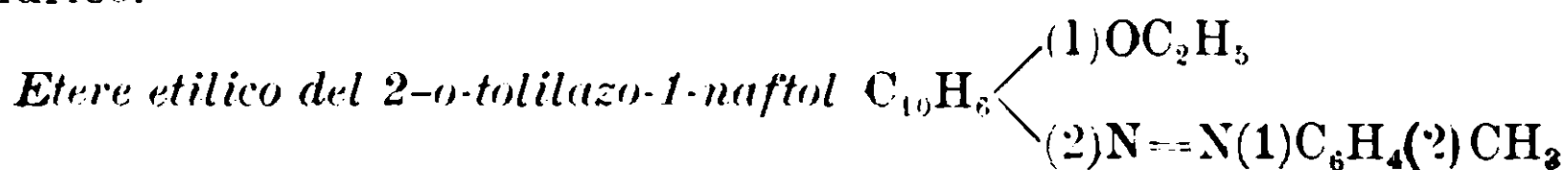
Gr. 0,8931 di sostanza impiegarono cc. 49,8 di idrato sodico $N/_{10}$, corrispondenti a gr. 0,181570 di acido cloridrico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$: acido cloridrico 20,91

Trovato: » » 20,33.

Decomposto dall'aria umida e immediatamente dall'acqua, per azione del calore dà l'etere metilico fusibile a 60-61°, perdendo acido cloridrico.

Etere etilico del 2-o-tolilazo-1-naftol $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OC_2H_5 \\ (2)N=N(1)C_6H_4(2)CH_3 \end{cases}$

Cristallizzato dall'alcool, forma finissimi cristalli aghiformi di color giallo, fusibili a 51°.

Gr. 0,1764 di sostanza diedero cc. 14,8 di azoto (Ho=745,197 t=15°), ossia gr. 0,017090.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$: azoto 9,65

Trovato: » 9,68.

Molto solubile nell'alcool, nell'etere, nel cloroformio e nel benzolo, lo è meno nella ligroina e nella benzina. Nell'acido solforico solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-rubino. E' insolubile negli acidi diluiti anche bollenti.

Cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O \cdot {}_2HCl$. Ottenuto saturando con acido cloridrico secco la soluzione dell'etere etilico in etere anidro è costituito da fini fogliette di color metallico dorato.

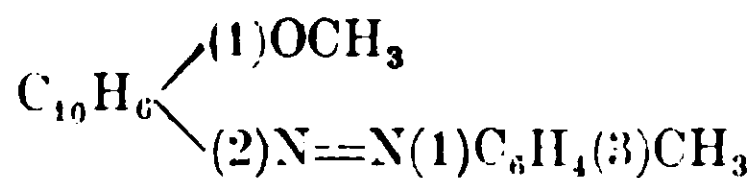
gr. 0,7341 di sostanza impiegarono cc. 39,2 di idrato sodico $N/_{10}$, corrispondenti a gr. 0,142923 di acido cloridrico. Cioè su cento parti.

Acido cloridrico: calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O \cdot {}_2HCl$, 20,11; trovato 19,46.

Scaldato perde acido cloridrico e dà l'etere, da cui deriva, fusibile a 51°.

Pochissimo stabile all'aria, decomposto istantaneamente dall'aria umida e dall'acqua, si conserva bene in atmosfera di acido cloridrico.

Etere metilico del 2-m-tolilazo-1 naftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OCH_3 \\ (2)N{=}N(1)C_6H_4(3)CH_3 \end{cases}$$

Il 2-m-tolilazo-1naftol $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OH \\ (2)N{=}N-(1)C_6H_4(3)CH_3 \end{cases}$, ottenuto per azione del cloridrato di m-tolilidrazina sciolto in acqua sul β-naftochinone sospeso in acido acetico, forma cristallizzato dell'alcool finissimi aghetti di color rosso-vivo, riuniti in mammelloni, fusibili a 117-118°.

gr. 0,1668 di sostanza diedero cc. 15.6 di azoto ($H_0=722,596$ $t=16°$) ossia gr. 0,017395. Cioè su cento parti:

Azoto, calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O$: 10,68; Azoto, trovato 10,42.

Poco solubile in alcool a caldo. quasi insolubile a freddo, si scioglie di più nell'etere ed è solubilissimo poi in cloroformio e benzolo. E' poco solubile in etere di petrolio e ligroina. Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rosso-rubino.

L'etere metilico $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OCH_3 \\ (2)N{=}N-(1)C_6H_4(3)CH_3 \end{cases}$, ottenuto nel modo solito col solfato di metile, forma cristallizzato dall'alcool pagliette di color giallo cromo, fusibili a 49-50°.

gr. 0.1092 di sostanza diedero cc. 10 di azoto (H_0=722,596 t=16°) ossia gr. 0.011151. Cioè su cento parti:

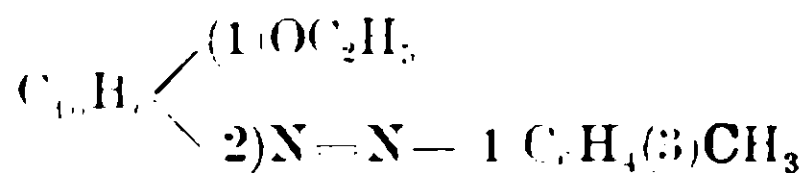
Azoto: calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O$: 10,14 trovato: 10.21.

Molto solubile nell'alcool a caldo, relativamente poco a freddo, si scioglie molto negli altri comuni solventi organici, ad eccezione dell'etere di petrolio e della ligroina. Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa. E' insolubile negli acidi diluiti.

Il cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O . 2HCl$, ottenuto per azione dell'acido cloridrico gassoso sull'etere sciolto in etere assoluto, forma fini aghetti di color bronzato, poco stabili all'aria, ma che si conservano bene in atmosfera di acido cloridrico. Dall'acqua viene istantaneamente idrolizzato.

Per azione del calore si scinde in acido cloridrico e in etere metilico del 2-m-tolilazo-1naftol, fusibile a 49-50°.

Etere etilico del 2-m-tolilazo-1-naftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)OC_2H_5\\(2)N=N-(1)C_6H_4(3)CH_3\end{cases}$$

Si separa dall'alcool in prismetti di color rosso-ranciato, fusibile a 22°.

gr. 0,1723 di sostanza diedero cc. 15 di azoto (H^0=737,970 t=16°), ossia gr. 0,017086. Cioè su cento parti:

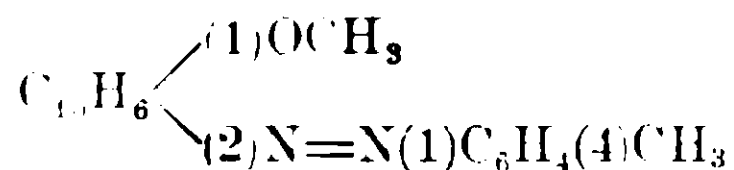
Azoto. Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$: 9,65 trovato 9,90.

Notevolmente solubile nell'alcool, sia a caldo che a freddo, è solubilissimo nel cloroformio nell'etere e nel benzolo: l'acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione rosso-rubino.

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O . _2HCl$ è costituito da finissimi aghi riuniti a mammelloni di color rosso granato, che sono poco stabili all'aria e vengono rapidamente decomposti da tutti i solventi.

Scaldato perde acido cloridrico, e fornisce l'etere etilico da cui deriva.

Etere metilico del 2-ptolilazo-1naftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)OCH_3\\(2)N=N(1)C_6H_4(4)CH_3\end{cases}$$

Cristallizza dall'alcool in fini aghi di color rosso-arancio, fusibili a 77 78°.

gr. 0,1184 di sostanza diedero cc. 11 di azoto (Ho=723,128 t=16°),

ossia gr. 0,012275. Cioè su cento parti:

Azoto: Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O$ 10,14; Azoto; trovato 10,36.

Si scioglie molto nell'alcool all'ebollizione, relativamente poco a freddo: è molto solubile nell'etere, nel cloroformio, nel benzolo, poco nella benzina. Si scioglie nell'acido solforico concentrato colorandolo in rosso rubino. E' insolubile negli acidi diluiti.

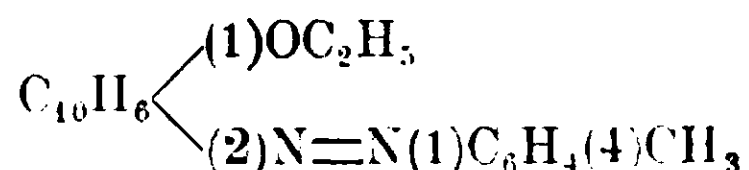
Cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$. Cristallizza in minutissimi aghetti di color rosso-mattone, insolubili nell'etere saturo di acido cloridrico, che scaldati perdono acido cloridrico, dando l'etere metilico fusibile a 77-78°.

gr. 0,5936 di sostanza impiegarono cc. 33.5 di idrato sodico $N/_{10}$, corrispondenti a gr. 0,122275 di acido cloridrico. Cioè su cento parti.

Acido cloridrico: calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O . _2HCl$, 20,91; Acido cloridrico: trovato 20,06.

E' pochissimo stabile all'aria, immediatamente decomposto dall'acqua e dall'alcool e etere non saturi di acido cloridrico. Si può conservare per un certo tempo in atmosfera di acido cloridrico.

Etere etilico del 2-p-tolilazo-1-naftol

$$C_{10}H_6\left<\begin{matrix}(1)OC_2H_5 \\ (2)N{=}N(1)C_6H_4(4)CH_3\end{matrix}\right.$$

Si separa dall'alcool in fini aghetti di color giallo ranciato, fusibili a 51°.

gr. 0.1386 di sostanza diedero cc. 11.5 di azoto (Ho=723,128t=16°) ossia gr. 0,012833. Cioè su cento parti:

Azoto: calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$, 9,65; Azoto: trovato 9 26.

E' notevolmente più solubile del corrispondente etere metilico nei comuni solventi: l'acido solforico concentrato lo scioglie colorandosi in rosso rubino. E' insolubile negli acidi diluiti anche bollenti.

Cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O . _2HCl$. Si ottiene cristallizzato in aghi di color granato cupo, saturando con acido cloridrico secco una soluzione eterea dell'etere etilico.

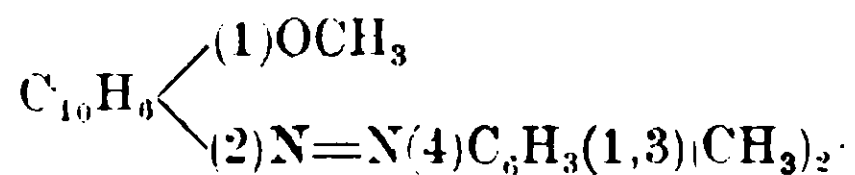
gr. 0,7012 di sostanza impiegarono cc. 38,1 di idrato sodico $N/_{10}$, corrispondenti a gr. 0,139065 di acido cloridrico. Cioè su cento parti.

Acido cloridrico: calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O . _2HCl$, 20.11; Acido cloridrico, trovato 19,83.

Poco stabile all'aria, è rapidamente decomposto dall'aria umida e dall'acqua: si conserva invece bene in un'atmosfera di acido clo-

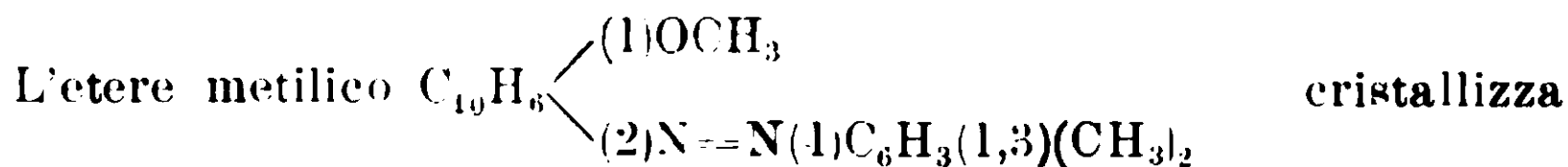
ridrico. Scaldato si decompone perdendo acido cloridrico, e tornendo l'etere etilico da cui deriva.

Etere metilico del 2-as-m-xililazo-1-naftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)OCH_3\\(2)N{=}N(4)C_6H_3(1,3)(CH_3)_2\end{cases}$$

Il 2-as-m-xililazo-1-naftol $C_{10}H_6\begin{cases}(1)OH\\(2)N{=}N(4)C_6H_3(1,3)(CH_3)_2\end{cases}$, ottenuto per azione del cloridrato di as-m-xililidrazina sul β-naftochinone sospeso in acido acetico, forma cristallizzato da una miscela di alcool e cloroformio, sottili fogliette od aghetti di color rosso cupo con riflesso metallico dorato, fusibili a 186°.

gr. 0,1070 di sostanza diedero cc. 9,5 di azoto (Ho=727,998 t=16°), ossia gr. 0,010673. Cioè su cento parti:

Azoto: Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O$ 10.14; Azoto: trovato 9,97.

Quasi insolubile nell'alcool a freddo, si scioglie pochissimo anche all'ebollizione; più solubile in cloroformio, benzolo e solfuro di carbonio è pressochè insolubile in ligroina. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-rubino. E' insolubile negli alcali.

L'etere metilico $C_{10}H_6\begin{cases}(1)OCH_3\\(2)N{=}N(4)C_6H_3(1,3)(CH_3)_2\end{cases}$ cristallizza dall'alcool in finissimi cristalli di color giallo ranciato, fusibili a 68°,

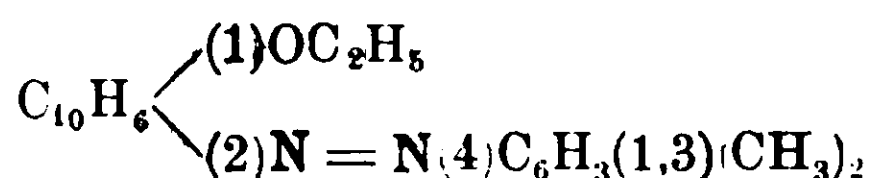
gr. 0,1630 di sostanza diedero cc. 13,8 di azoto (Ho=738,089 t=15°) ossia gr. 0,015782. Cioè su cento parti:

Azoto: calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$, 9,65 Azoto: trovato 9,68.

Discretamente solubile nell'alcool, si scioglie molto nell'etere, nel cloroformio, e nel benzolo, meno nella ligroina. Nell'acido solforico concentrato è solubile con colorazione rossa. Gli acidi diluiti non lo sciolgono neppure all'ebollizione.

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O.2HCl$, ottenuto come i precedentemente descritti, si separa dall'etere saturato di acido cloridrico secco in piccoli aghetti di color verde a riflesso metallico, pochissimo stabili all'aria, prontamente decomposti dall'acqua e dagli altri solventi, che nel vuoto o scaldati perdono completamente in breve tempo l'acido cloridrico.

Etere etilico del 2-as-m-xililazo-1naftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)OC_2H_5\\(2)N=N(4)C_6H_3(1,3)(CH_3)_2\end{cases}$$

Cristallizza dall'alcool in bei prismi lucenti di color rosso vivo, fusibili a 89°.

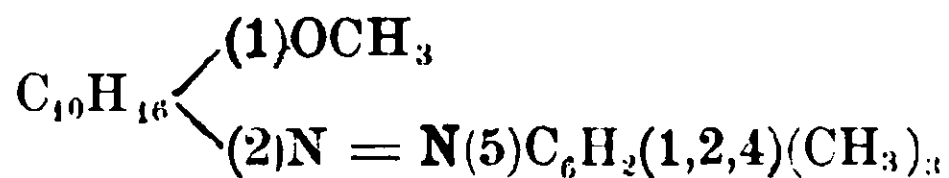
Gr. 0,1501 di sostanza diedero cc. 12 di azoto ($H_0 = 738,089$ $t = 15°$), ossia gr. 0,013723. Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O$: azoto 9,21 ; Trovato : azoto 9,14.

E' relativamente poco solubile nell'alcool anche a caldo, si scioglie di più nel benzolo, etere, cloroformio, meno nella ligroina. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa. Anche a caldo gli acidi diluiti non lo sciolgono in quantità apprezzabile.

Il cloridrato $C_{20}H_{20}N_2O . 2HCl$, ottenuto saturanoo nel modo solito una soluzione eterea anidra dell'etere etilico con acido cloridrico secco, forma minute pagliette di color metallico dorato, poco stabili all'aria, che perdono facilmente l'acido cloridrico che contengono nel vuoto o per riscaldamento, ma che possono venir conservate per qualche giorno in atmosfera di acido cloridrico.

Etere metilico del 2-s-pseudocumilazo-1naftol

$$C_{10}H_{16}\begin{cases}(1)OCH_3\\(2)N=N(5)C_6H_2(1,2,4)(CH_3)_3\end{cases}$$

Il 2-s-pseudocumilazo-1naftol $C_{10}H_{16}\begin{cases}(1)OCH_3\\(2)N=N(5)C_6H_2(1,2,4)(CH_3)\end{cases}$ ottenuto perazione del cloridrato di s-pseudocumilidrazina in soluzione acquosa sul β-naftochinone sospeso in acido acetico, forma cristallizzato da una miscela di alcool e cloroformio finissimi aghetti o fogliette rosse con lieve riflesso dorato, fusibili a 194-195°.

Gr. 0,1090 di sostanza diedero cc. 9 di azoto ($H_0 = 738,089$ $t = 15°$), ossia gr. 0,010292. Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$: azoto 9,60 ; Trovato : azoto 9,44.

Quasi insolubile nell'alcool, che a freddo si colora appena in contatto col composto in rosa pallido, si scioglie relativamonte poco in etere, cloroformio e benzolo ed è insolubile in ligroina. L'acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione rossa tendente al violetto. E' insolubile negli alcali.

L'etere metilico $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}(1)OCH_3\\(2)N = N(5)C_6H_2(1,2,4)(CH_3)_3\end{array}\right.$, si separa dall'alcoo in piccoli aghetti prismatici di color giallo-ranciato, fusibili a 82-83°.

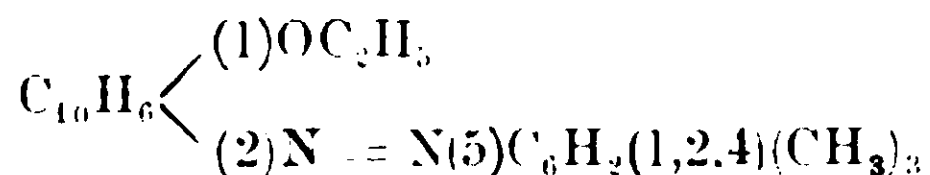
Gr. 0,1852 di sostanza diedero cc. 15,3 di azoto (H_0 = 737,970 t = 16°), ossia gr. 0.017428. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O$: azoto 9.21; Trovato: azoto 9,41.

Discretamente solubile nell'alcool specialmente a caldo, si scioglie molto nell'etere, nel cloroformio e nel benzolo, poco nella ligroina. L'acido solforico concentrato lo scoglie con colorazione rossa intensa. E' insolubile negli acidi diluiti.

Il cloridrato $C_{20}H_{20}N_2O . 2HCl$, ottenuto coll'acido cloridrico gassoso secco, è costituito da finissime fogliette di color verde oro, poco stabili all'aria, ma che si possono conservar per qualche giorno in atmosfera di acido cloridrico. Scaldato si decompone, perdendo rapidamente acido cloridrico. L'acqua e la maggior parte dei solventi organici lo dissociano completamente.

Etere etilico del 2-s-pseudocumilazo.1-naftol

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}(1)OC_2H_5\\(2)N = N(5)C_6H_2(1,2.4)(CH_3)_3\end{array}\right.$$

Cristallizzato dall'alcool, forma primetti rossi, fusibili a 64°.

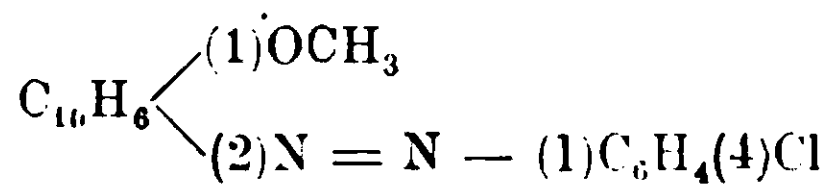
Gr. 0,1102 di sostanza diedero cc. 8,8 di azoto (H_0 = 731,984 t = 18°), ossia gr. 0,009858. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{22}N_2O$: azoto 8,80; Trovato: azoto 8,92.

E' ancor più solubile dell'etere metilico nell'alcool, solubilissimo nell'etere, cloroformio e benzolo, poco solubile nella ligroina Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa. E' insolubile negli acidi diluiti anche bollenti.

Il cloridrato $C_{21}H_{22}N_2O.2HCl$ si separa, saturando una soluzione eterea dell'etere con acido cloridrico secco, in forma di fini aghi di color verde cantaride, stabili soltanto in atmosfera di acido cloridrico. Viene, come gli altri prima descritti, immediatamente decomposto dall'acqua e dai comuni solventi organici non saturi di acido cloridrico. Per azione del calore si decompone perdendo rapidamente tutto l'acido cloridrico, che contiene.

Etere metilico del 2-p-clorfenilazo-1naftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OCH_3 \\ (2)N = N - (1)C_6H_4(4)Cl \end{cases}$$

Il 2-p-clorfenilazo-1naftol $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OH \\ (2)N = N - (1)C_6H_4(4)Cl \end{cases}$, ottenuto facilmente facendo agire sul β-naftochinone sospeso in acido acetico il cloridrato di p-clorfenilidrazina sciolto in acqua, forma cristallizzato da una miscela di alcool e cloroformio fini aghi setacei, di color rosso vivo, fusibili a 187°.

Gr. 0 2952 di sostanza diedero gr. 0,1502 di cloruro di argento, contenenti gr. 0,037156 di cloro. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{11}N_2OCl$: cloro 12,56; Trovato: cloro 12,58.

Quasi insolubile nell'alcool a freddo, pochissimo solubile a caldo, è più solubile nel cloroformio, nell'etere e nel benzolo, molto meno nella ligroina.

Insolubile negli alcali diluiti a freddo, si scioglie leggermente a caldo: nell'acido solforico concentrato è solubile con colorazione rossa.

L'etere metilico $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OCH_3 \\ (2)N = N(1)C_6H_4(4)Cl \end{cases}$ cristallizza all'alcool in lunghi aghi di color giallo-arancio, fusibili a 111°.

Gr. 0,3145 di sostanza fornirono gr. 0,1535 di cloruro di argento, contenenti gr. 0,037972 di cloro. Cioè su cento parti:

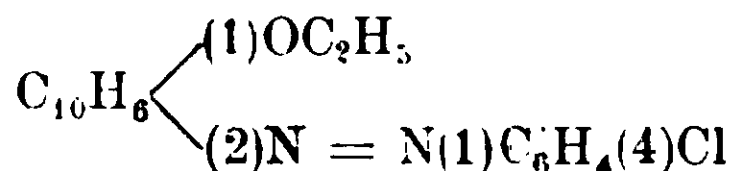
Calcolato per $C_{17}H_{13}N_2OCl$: cloro 11,97; Trovato: cloro 12,07.

E' poco solubile nell'alcool, specialmente a freddo, mentre si scioglie abbondantemente nell'etere, cloroformio e benzolo, poco invece in ligroina.

L'acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione rossa. E' insolubile negli acidi diluiti.

Il cloridrato $C_{17}H_{13}N_2OCl \cdot 2HCl$, precipitato dalla soluzione eterea dell'etere metilico con acido cloridrico gassoso, secco, è costituito da aghetti di color verde-cupo, a riflesso metallico, pochissimo solubili in etere contenente acido cloridrico, e dimostra le proprietà dei precedentemente descritti.

Etere etilico del 2-p-clorfenilazo-1naftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)OC_2H_5\\(2)N = N(1)C_6H_4(4)Cl\end{cases}$$

Si ha dall'alcool in cristalli aghiformi, ben sviluppati di color rosso-ranciato, fusibili a 84-85°.

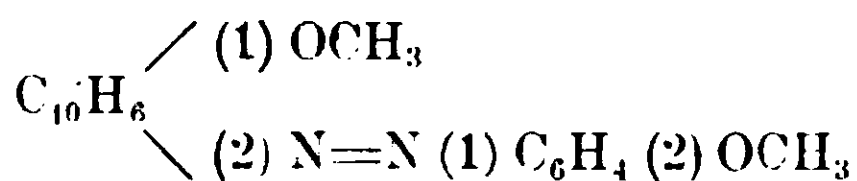
Gr. 0,2178 di sostanza fornirono gr. 0,1030 di cloruro di argento, contenenti gr. 0,025480 di cloro. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{15}N_2OCl$: cloro 11.43; Trovato: cloro 11,69.

Più solubile dell'etere metilico nell'alcool, si scioglie molto nell'etere, cloroformio e benzolo, meno nella ligroina. E' solubile nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa. Gli acidi diluiti non lo sciolgono neppure a caldo.

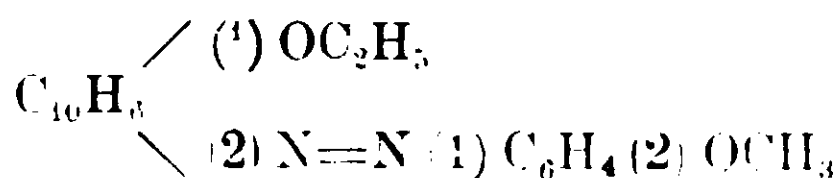
Il cloridrato $C_{18}H_{15}N_2OCl . 2HCl$, ottenuto saturando con acido cloridrico secco la soluzione eterea dell'etere etilico, è costituito da dense pagliette lucenti di color verde cantaride, che presentano le stesse proprietà del cloridrato dell'etere metilico.

Etere metilico del 2-O-anisilazo - 1 - naftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ OCH_3\\(2)\ N{=}N\ (1)\ C_6H_4\ (2)\ OCH_3\end{cases}$$

Come è già stato altrove descritto [1], venne ottenuto per azione del solfato di metile sull'ossiazocomposto in presenza di eccesso di soluzione di idrato sodico al 30 %, e forma cristallizzato dall'alcool prismetti di color rosso vivo, fusibili a 90-91°.

Il cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O_2 . {}_2HCl$ cristallizza, saturando una soluzione in etere anidro dell'etere metilico con acido cloridrico secco, in aghi o fogliette di color bruno verde con riflesso metallico: è poco stabile. Scaldato, a differenza dei cloridrati degli eteri precedentemente descritti, si scinde in gran parte nell'ossiazocomposto da cui deriva, il 2 - O - anisilazo - 1 naftol, e in cloruro di metile, analogamente a quanto avviene per i cloridrati degli eteri degli arilazo-β-naftoli.

Etere etilico del 2-O anisilazo - 1 naftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ OC_2H_5\\(2)\ N{=}N\ (1)\ C_6H_4\ (2)\ OCH_3\end{cases}$$

È costituito, cristallizzato dall'alcool, da prismetti di color rosso-chiaro, fusibili a 88-89°.

(1) G. *44*, I, 613 (1914).

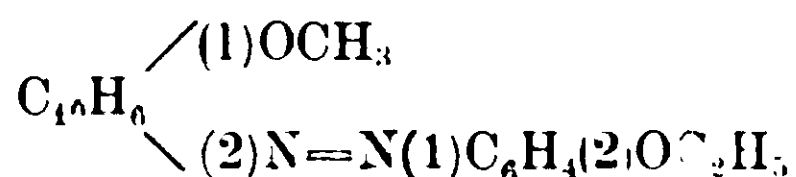
Gr. 0,1232 di sostanza diedero cc. 10 di azoto (Ho = 740, 209 t = 17°), ossia gr. 0,011377. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2$; Azoto: 9,15; Trovato; Azoto: 9,23

Discretamente solubile a caldo, poco a freddo nell' alcool, si scioglie molto in benzolo, etere e cloroformio, poco in iigroina. Nell'acido solforico concentrato è solubile con colorazione rossa, mentre si scioglie appena leggermente negli acidi diluiti all' ebollizione. Scaldato per pochi minuti all'ebollizione con acido cloridrico al 10 %, si saponifica immediatamente.

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O_2 . 2HCl$ ottenuto nel modo solito con acido cloridrico gassoso secco, forma finissimi aghi di color verde cantaride, poco stabili all'aria, che scaldati si decompongono quasi completamente in cloruro di etile e in 2 - o - anisilazo - 1 naftol.

Etere metilico del 2 - ofenetilazo – 1 naftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OCH_3 \\ (2)N{=}N(1)C_6H_4(2)OC_2H_5 \end{cases}$$

Si separa dall'alcool in splendidi aghi, di color rosso-mattone, fusilili a 62°.

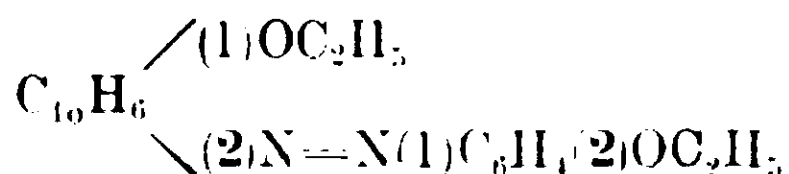
Gr. 0,1660 di sostanza diedero cc. 13,5 di azoto (Ho=730 469 t=17°), ossia gr. 0,015 155. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2$; azoto: 9,15; Trovato; azoto: 9,12

Molto solubile nell'alcool a caldo, relativamente poco a freddo, si scioglie molto negli altri comuni solventi, eccettochè nella ligroina. In acido solforico concentrato è solubile con colorazione rosso-rubino. Insolubile negli acidi diluiti a freddo, vi è leggermente solubile a caldo. Viene facilmente saponificato dagli acidi diluiti all'ebollizione.

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O_2 . 2HCl$ si separa in aghi di color verde cantaride saturando una soluzione eterea dell'etere con acido cloridrico secco: è poco stabile, e per azione del calore si scinde quasi completamente in 2 - o - fenetilazo - 1 naftol e cloruro di metile.

Etere etilico del 2 - o - fenetilazo 1 naftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} (1)OC_2H_5 \\ (2)N{=}N(1)C_6H_4(2)OC_2H_5 \end{cases}$$

Forma, cristallizzato dall'alcool, aghi ben sviluppati di color rosso-vivo, fusibili a 63°.

Gr. 0,1580 di sostanza diedero cc. 12,5 di azoto (Ho=730,469 t = 17°), ossia gr. 0,014.033. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O_2$; azoto: 8,75; Trovato; azoto: 8,88.

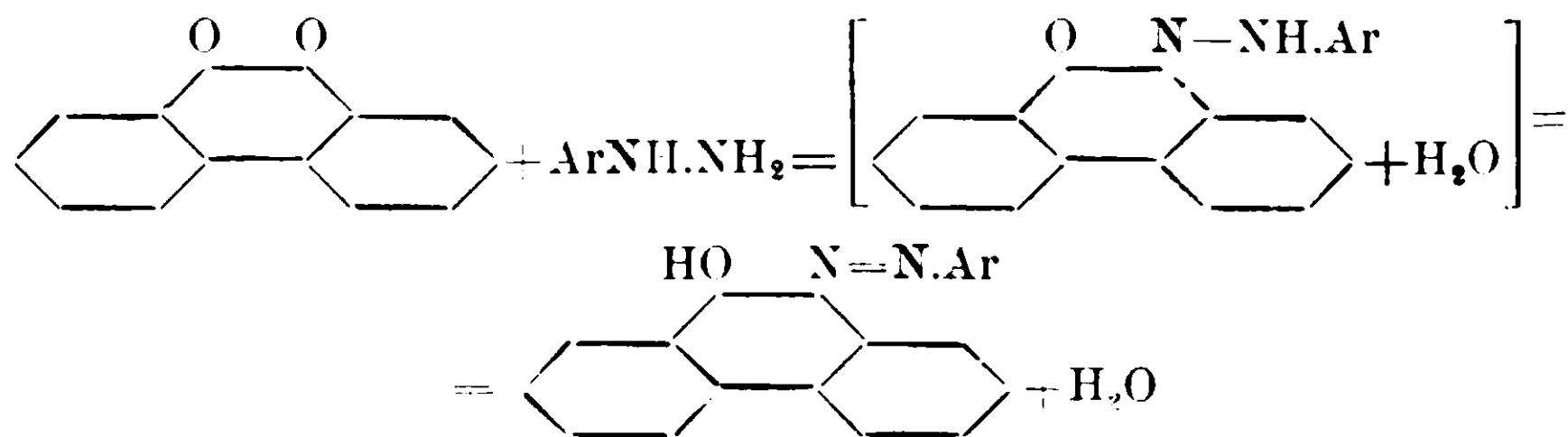
Discretamente solubile a caldo e un po' meno a freddo nell'alcool, si comporta cogli altri solventi e cogli acidi diluiti analogamente all'etere metilico. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa. E' facilmente saponificato a caldo dagli acidi diluiti.

Il cloridrato $C_{20}H_{20}N_2O_2 . 2HCl$ forma finissimi aghi di color verde bronzo, che sono poco stabili all'aria, e vengono istantaneamente dissociati dall'acqua, dall'alcool e anche dall'etere non saturo di acido cloridrico. Scaldato, si decompone per la maggior parte in 2 - ofenetilazo - 1 naftol e in cloruro di etile.

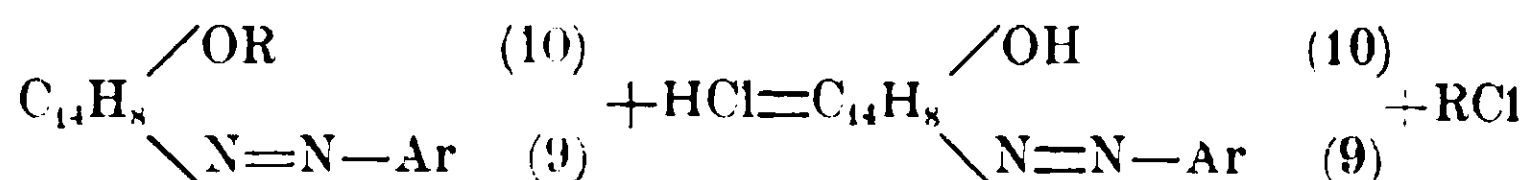
II. *Eteri di 9 arilazo -10 fenantroli.*

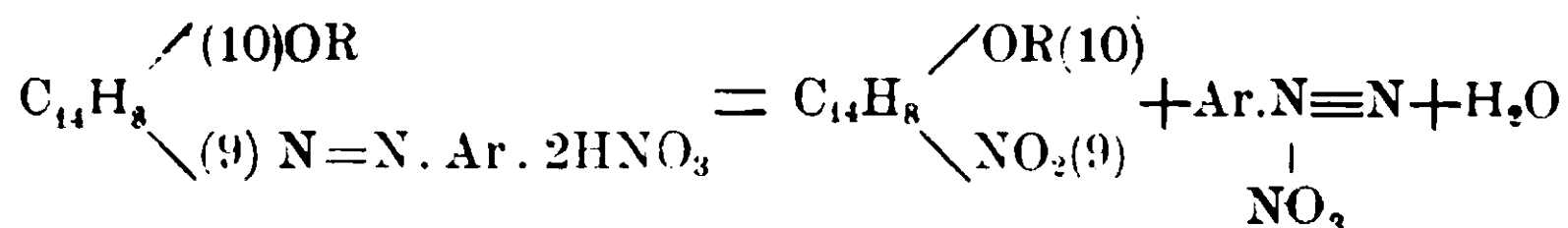
Gli eteri metilici ed etilici, ottenuti rispettivamente coi solfati di metile e di etile in presenza di soluzioni alcaline concentrate (idrato sodico o potassico dal 30 al 50 %) dagli orto-ossiazo-composti derivanti dalla condensazione del fenantrenchinone coi cloridrati delle arilidrazine $ArNHNH_2$ secondo lo schema generale.

O O (fenantrenchinone) + ArNH.NH₂ = [O N—NH.Ar (idrazone) + H₂O] =

= HO N=N.Ar (9-arilazo-10-fenantrol) + H₂O

sono sostanze ben cristallizzate, di color rosso intenso a granato scuro, solubili discretamente nell'alcool, abbondantemente nell'etere, nel cloroformio, benzolo e acido acetico, che si distinguono dagli o - ossi-azocompesti, da cui derivano, per la loro maggior solubilità nei comuni solventi organici, per il loro punto di fusione più basso, e per il loro debole potere basico, che fa sì che, per esempio, siano solubili nell'acido cloridrico concentrato, che non scioglie gli ossiazocomposti corrispondenti. Le loro soluzioni in alcool e in etere sono di un color rosso rubino, mentre quelle degli ossiazocomposti, da cui derivano, sono gialle.

Mentre gli eteri degli 1-arilazo-2naftoli (arilazoβnaftoli) sciolti in etere danno immediatamente il cloridrato corrispondente trattando con acido cloridrico sciolto in etere assoluto ([1]) e per ottenere i cloridrati degli eteri dei 2-arilazo-1-naftoli (o-arilazoαnaftoli) è sufficiente, come risulta dalla prima parte di questo lavoro, saturare con acido cloridrico secco la soluzione dell'etere in etere assoluto, tentando di preparare nello stesso modo i cloridrati degli eteri dei 9-arilazo-10fenantroli si ottiene un liquido colorato in rosso vinoso intenso, che non lascia cristallizzare il cloridrato, ma che dopo poco tempo separa l'ossiazocomposto del 10 fenantrol, da cui deriva l'etere trattato. Avviene probabilmente saponificazione secondo lo schema

$$C_{14}H_8 \begin{cases} OR & (10) \\ N{=}N{-}Ar & (9) \end{cases} + HCl = C_{14}H_8 \begin{cases} OH & (10) \\ N{=}N{-}Ar & (9) \end{cases} + RCl$$

Anche trattando colla soluzione eterea di acido nitrico, che ci ha permesso di ottenere i nitrati degli ossiazocomposti e dei loro eteri sia della serie benzenica che della naftalinica, non abbiamo potuto ottenere i nitrati degli eteri dei 9-arilazo-10fenantroli. La soluzione eterea dell'etere, dopo aggiunta della soluzione eterea di acido nitrico 1,48 circa al 50 %, si colora istantaneamente in rosso vinoso intenso, non si separa nitrato. ma pur mantenendo il saggio in miscuglio frigorifero dopo pochi minuti si separa un composto di color rosso inteuso, mentre l'etere rimane colorato in giallo. Qui non avviene probabilmente saponificazione, come nel caso dell'azione dell'acido cloridrico, ma diazoscissione del nitrato dell'etere formatosi nel primo tempo

$$C_{14}H_8 \begin{cases} (10)OR \\ (9)\ N{=}N.Ar.2HNO_3 \end{cases} = C_{14}H_8 \begin{cases} OR(10) \\ NO_2(9) \end{cases} + \underset{\displaystyle NO_3}{Ar.N{\equiv}N} + H_2O$$

poichè il prodotto della reazione, trattato con acqua, diede del nitrato di un diazonio dimostrabile facilmente con soluzione alcalina di β-naftol.

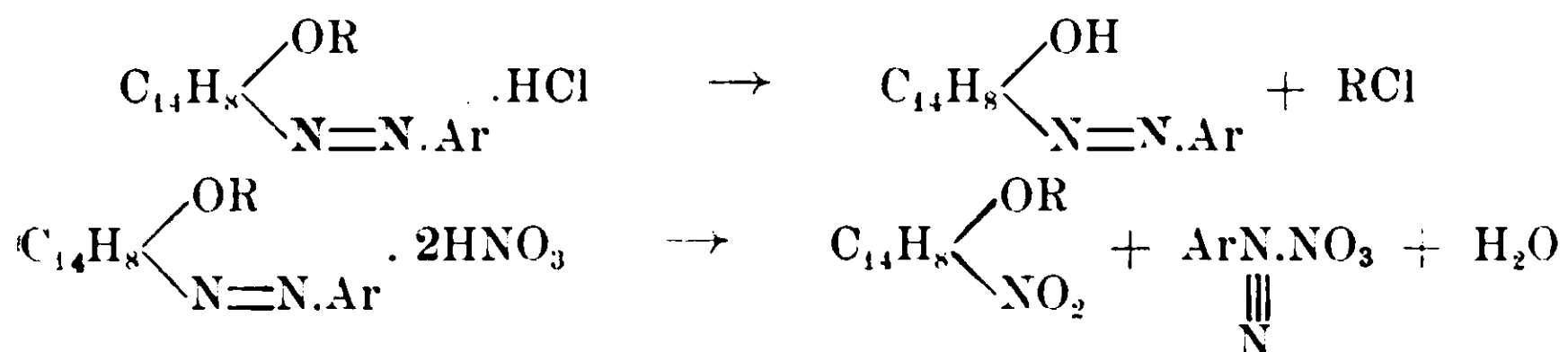
L'azione dell'acido cloridrico e dell'acido nitrico sulla soluzione eterea assoluta degli eteri dei 9-arilazo-10-fenantroli dimostra l'esistenza in soluzione dei cloridrati e dei nitrati, i quali si decompon-

([1]) G. Charrier e G. Ferreri, Eterificazione di o-ossiazocomposti Nota I, II, III, IV; G. *42*, II. 117 (1912); *43*, I, 543, II. 211, *227* (1913).

gono analogamente ai cloridrati e ai nitrati ben caratterizzati degli eteri degli arilazo-β-naftoli dando luogo alla stessa saponificazione e diazoscissione di questi.

Anche qui nella serie del 10-fenantrol, come in quella del β-naftol da noi precedentemente studiata, il sistema dallo stato meno stabile costituito da etere dell'ossiazocomposto + acido cloridrico (cloridrato) o da etere dell'ossiazocomposto + acido nitrico (nitrato) ha grande tendenza a passare allo stato più stabile ossiazocomposto + cloruro alchilico o nitrofenol + nitrato di arildiazonio:

$$C_{14}H_8\begin{cases}OR\\N{=}N.Ar\end{cases}.HCl \longrightarrow C_{14}H_8\begin{cases}OH\\N{=}N.Ar\end{cases} + RCl$$

$$C_{14}H_8\begin{cases}OR\\N{=}N.Ar\end{cases}.2HNO_3 \longrightarrow C_{14}H_8\begin{cases}OR\\NO_2\end{cases} + \underset{\overset{|||}{N}}{ArN}.NO_3 + H_2O$$

La trasformazione avviene infatti spontaneamente sia coi sali degli eteri degli arilazoβnaftoli, che con quelli degli eteri dei 9-arilazo-10-fenantroli, ma più facimente con questi ultimi: in entrambi i casi si tratta di una reazione esotermica, che può iniziarsi da sè o che una volta iniziata con un leggero riscaldamento prosegue da sè accelerandosi fortemente.

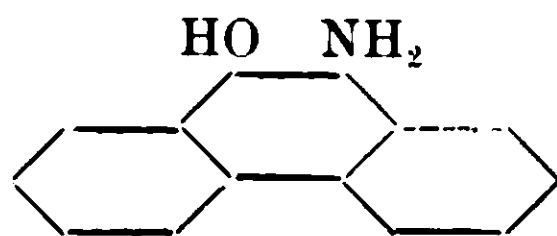
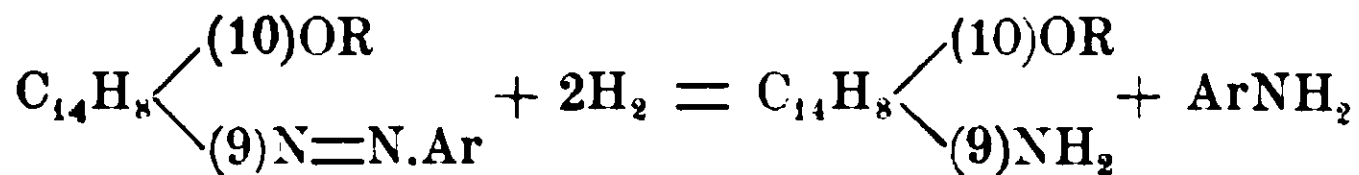
Gli eteri dei 9-arilazo-10-fenantroli si saponificano molto facilmente cogli acidi, mentre dimostrano grande resistenza di fronte agli alcali anche concentrati, ciò che è già stato notato anche per gli eteri degli 1-arilazo-2-naftoli e che inoltre risulta evidente dal loro modo di formazione. È sufficiente scioglierli nell'acido cloridrico concentrato, perchè dopo poco tempo si noti saponificazione completa. L'azione dell'acido cloridrico in soluzione eterea porta pure ad una rapida saponificazione. Bolliti cogli acidi cloridrico e solforico diluiti specialmente in presenza di poco alcool vengono rapidamente decomposti nell'ossiazocomposto da cui derivano e nell'alcool corrispondente al radicale alcoolico che contengono.

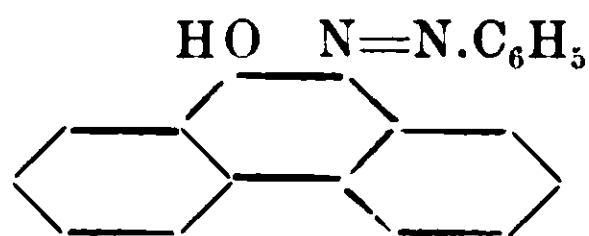
La riduzione degli eteri, eseguita in soluzione acetica con polvere di zinco (in soluzione cloridrica avviene contemporaneamente saponificazione) dà luogo, assieme all'arilamina primaria corrispondente, all'etere del 9-amino-10-fenantrol, della cosidetta « morfigenina » di Vahlen [1]

[1] Chem. Centralbl., 1902, I, 1302.

HO NH$_2$

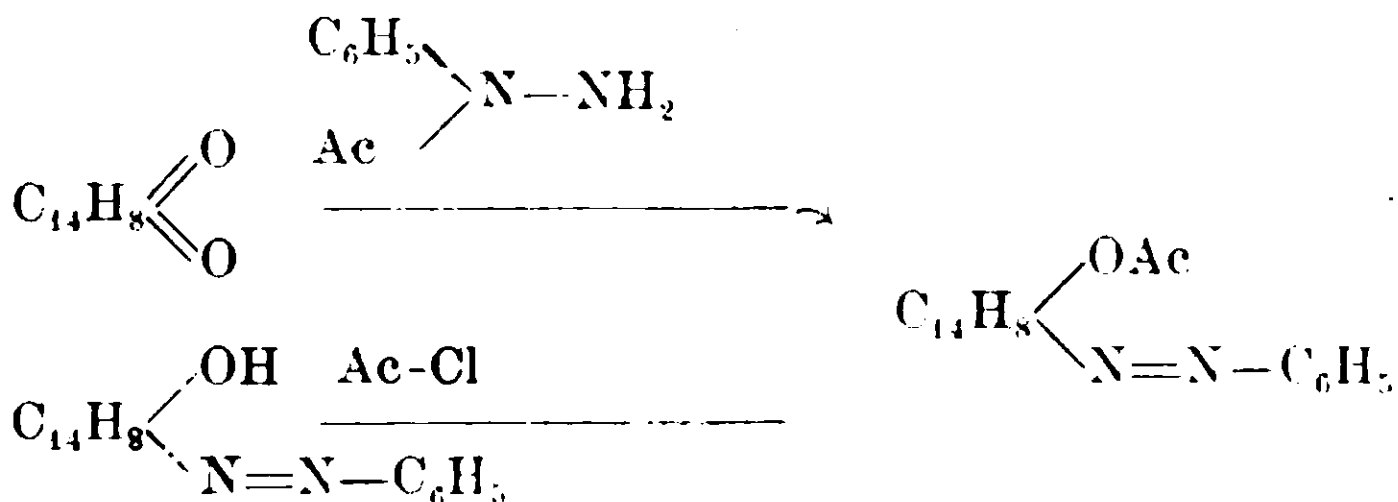
secondo l'equazione:

$$C_{14}H_8\begin{cases}(10)OR \\ (9)N{=}N.Ar\end{cases} + 2H_2 = C_{14}H_8\begin{cases}(10)OR \\ (9)NH_2\end{cases} + ArNH_2$$

É noto che le arilidrazine ArNH.NH$_2$, ad esempio la fenilidrazina, reagendo in quantità equimolecolari col fenantrenchinone, analogamente a quanto avviene coll'1-2-naftochinone, danno luogo a un arilidrazone, che si traspone immediatamente nell'o-ossiazocomposto corrispondente, nel caso della fenilidrazina nel 9-fenilazo-10-fenantrol

HO N=N.C$_6$H$_5$

che è identico col prodotto ottenuto per azione del cloruro di fenildiazonio sul 10-fenantrol [1].

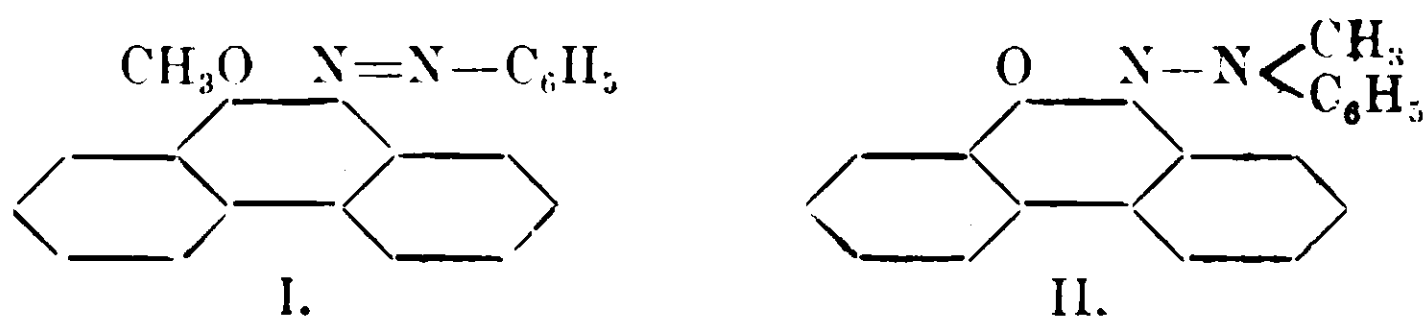
La tendenza alla formazione dell'ossiazocomposto (passaggio dalla forma chetonica alla forma enolica) è così forte in questo caso che come ha dimostrato Auwers [2], i prodotti ottenuti per condensazione delle as-benzoil- e acetil-fenilidrazine $H_2N-N<^{Ac}_{C_6H_5}$ col fenantrenchinone, in seguito ad una trasposizione intramolecolare per la quale il radicale acido passa dall'azoto all'ossigeno, sono identici coi benzoil- e acetil-derivati ottenuti benzoilando e acetilando il 9-fenilazo-10-fenantrol. i quali si dimostrano alla riduzione veri O-acilderivati, contenendo il radicale benzoile e acetile sostituente l'atomo di idrogeno dell'ossidrile fenantrolico:

$$C_{14}H_8\begin{cases}O \\ O\end{cases} \xrightarrow{\begin{matrix}C_6H_5\\Ac\end{matrix}>N-NH_2} C_{14}H_8\begin{cases}OAc \\ N{=}N-C_6H_5\end{cases}$$

$$C_{14}H_8\begin{cases}OH \\ N{=}N-C_6H_5\end{cases} \xrightarrow{Ac\text{-}Cl}$$

(1) Werner A., *321*. 303 (1902).
(2) A., *378*. 211 (1911).

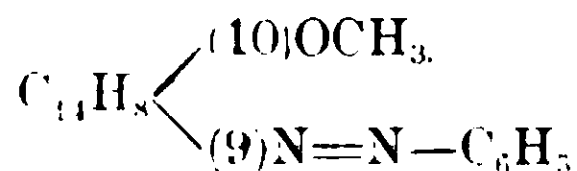
Era interessante stabilire se tale trasposizione avveniva pure, oltrechè per un radicale acido, anche per un radicale alcoolico, se, per esempio, l'etere metilico del 9-fenilazo-10-fenantrol era identico col metilfenilidrazone del fenantrenchinone o se piuttosto analogamente a quanto dimostrò W. Mc Pherson [1] per il 2-fenilazo-1-naftol, l'etere metilico ottenuto dal 9-fenilazo-10-fenantrol (I) fosse diverso dal metilfenilidrazone del fenantrenchinone (II), essendo il primo un O-derivato e il secondo invece un N-derivato

$$CH_3O \quad N{=}N{-}C_6H_5 \qquad\qquad O \quad N{-}N{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$$

I. II.

Benchè non si sia potuto giungere per azione della as-metilfenilidrazina $^{C_6H_5}_{CH_3}{>}N{-}NH_2$ sul fenantrenchinone al metilfenilidrazone contenente il metile legato all'azoto, è risultato in modo indubbio dalle nostre ricerche che in questa reazione non si forma traccia dell'etere metilico del 9-fenilazo-10-fenantrol, fondente a 88°-89°, e così facilmente ottenibile per azione del solfato di metile in presenza di idrato potassico sul 9-fenilazo-10-fenantrol. Dunque si deve escludere che in questo caso come in altri analoghi interessanti gli o-ossiazocomposti possa avvenire la trasposizione intramolecolare consistente nel passaggio di un radicale alcoolico dall'azoto all'ossigeno benchè tale trasposizione avvenga invece facilmente se in luogo di un radicale alcoolico si trovi legato all'azoto un radicale acido.

Sull'azione dell'as-metilfenilidrazina sul fenantrenchinone, come pure sui prodotti di riduzione degli eteri dei 9-arilazo-10-fenantroli e sulla diazoscissione dei nitrati degli stessi (reazioni che danno luogo agli eteri dei 9-amino-10-fenantroli e dei 9-nitro 10-fenantroli) si proseguono le ricerche data l'importanza dell'argomento.

Etere metilico del 9-fenilazo-10fenantrol:

$$C_{14}H_8{<}^{(10)OCH_3}_{(9)N=N-C_6H_5}$$

ottenuto per azione di un eccesso di solfato di metile sul 9-fenilazo-10-fenantrol in presenza di un forte eccesso di soluzione di po-

[1] Am. Chem. Journ. 22, 382 (1899).

tassa caustica al 30 %, forma, cristallizzato ripetutamente dall' alcool piccoli prismi di color rosso-vivo, fusibili a 88-89.

gr. 0,1450 di sostanza diedero cc. 11,3 di azoto

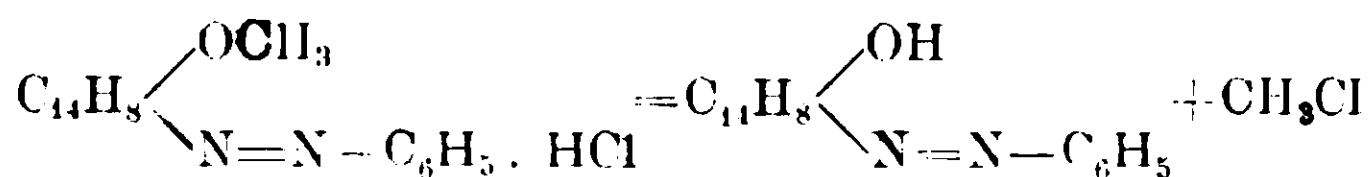
(Ho=730,866t=18°), ossia gr. 0,012,639. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{16}N_2O$; azoto: 8,97; Trovato: azoto 8,71.

Discretamente solubile nell'alcool a caldo, pochissimo a freddo, è piuttosto solubile nell'etere, nel cloroformio, nel benzolo e nell'acido acetico. La ligroina, la benzina e gli eteri di petrolio lo sciolgono poco.

Gli acidi minerali concentrati lo sciolgono con colorazione rosso-rubino. E' insolubile negli acidi diluiti, dai quali viene facilmente saponificato all'ebollizione.

Se si satura una soluzione in etere assoluto dell'etere metilico con acido cloridrico gassoso secco, questa si colora in rosso vinoso intenso senza che si separi traccia di cloridrato: questo evidentemente rimane in soluzione, ma dopo pochi minuti si decompone spontaneamente, poichè si separa del 9-fenilazo-10-fenautrol prodottosi molto probabilmente secondo l'equazione:

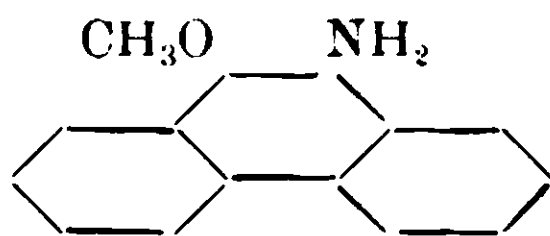
$$C_{14}H_8\left\langle\begin{array}{l}OCH_3\\N=N-C_6H_5\end{array}\right. . HCl = C_{14}H_8\left\langle\begin{array}{l}OH\\N=N-C_6H_5\end{array}\right. + CH_3Cl$$

Il 9-fenilazo-10 fenantrol, così ottenuto, fonde, cristallizzato dall'alcool, a 164-165°.

Trattando una soluzione eterea concentrata dell'etere metilico, raffreddata fortemente in miscuglio di ghiaccio e sale, con una soluzione circa al 50 % di acido nitrico 1,48 nell'etere, nelle stesse condizioni di temperatura della precedente, si nota un'intensa colorazione rosso-vinosa (formazione del nitrato), ma non avviene alcuna separazione di sale. Dopo pochi minuti e mantenendo il saggio sempre in miscuglio frigorifero, la soluzione eterea si rapprende in una poltiglia cristallina di color rosso chiaro, che non è costituita dal nitrato dell'etere del 9-fenilazo-10 fenantrol, ma piuttosto molto probabilmente da una miscela di etere metilico del 9-nitro-10fenantrol, di nitrato di fenildiazonio e di una sostanza rossa insolubile in alcool e in etere, che deve venir probabilmente considerata come un nitroderivato del 9-fenilazo-10fenantrol. Ciò risulta da ricerche preliminari che stiamo proseguendo

miscela dei tre corpi racco[illegible] può separare agevolmente:

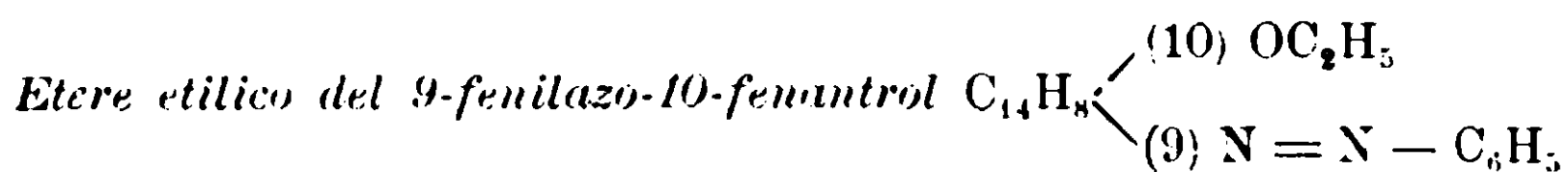
lavata con etere anidro ripetutamente, questo asporta una sostanza insolubile negli alcali, quasi incolora o leggermente giallognola, che è probabilmente, da quanto ci consta, l'etere metilico del 9-fenilazo-10-fenantrol. Il residuo insolubile in etere, trattato con acqua ci fornisce una soluzione di nitrato di fenildiazonio, che infatti copulato con β-naftol dà del fenilazoβnaftol, fusibile a 133-134°. Rimane dopo l'estrazione con acqua la sostanza rossa insolubile in alcool e in etere, che dai saggi preliminari pare costituisca semplicemente un nitroderivato del 9-fenilazo-10fenantrol. Tale sostanza si separa dal toluene in fini aghi di color rosso-chiaro, fusibili verso 249-250° con decomposizione.

La formazione di un nitroderivato di un ossiazocomposto dal nitrato dei snoi eteri, venne già notata parecchie volte per i nitrati degli eteri degli arilazoβnafteli, per esempio, col nitrato dell'etere etilico del fenilazoβnaftol e coi nitrati degli eteri metilico ed etilico del s-pseudocumilazoβnaftol. [1]

Riducendo l'etere metilico del 9-fenilazo-10-fenantrol in soluzionè acetica con polvere di zinco (metodo di riduzione il più indicato in questo caso, poichè gli acidi minerali saponificano rapidamente l'etere metilico) si giunge ad ottenere assieme ad anilina [che venne caratterizzata sia colle reazioni colorate, sia diazotandola e facendola reagire con βnaftol (fenilazoβnaftol P.F. 133-134°] una sostanza basica, insolubile negli alcali, saiubile negli acidi diluiti, debolmente volatile col vapore d'acqua, solubile nell' acido solforico concentrato con colorazione verde-bruna e con probabile decomposizione, fusibile nell'acqua prima che questa entri in ebollizione, sostanza che con tutta probabilità è l'etere metilico dei 9-amino-10 fenantrol, della cosidetta morfigenina di Vahlen

La sostanza non venne per ora ulteriormente studiata: data la piccola quantità di prodotto che avemmo tra mano non ne potè venir determinata esattamente il punto di fusione, nè si potè eseguirne l'analisi. Abbiamo però stabilito anche con piccolissime quan-

(1) G. 43, II, 160 (1913); G. 44, I, 120 (1914).

tità del prodotto, che esso, benchè più stabile all'aria o cogli ossidanti a freddo del 9-amino-10-fenantrol di Vahlen e di Pschorr [1], pure analogamente a questo (comportamento del resto analogo a quello del 2-amino-1naftol, che col bicromato potassico dà facilmente luogo a 1-2-naftochinone), trattato in soluzione cloridrica bollente con cloruro ferrico in piccolo eccesso si ossida facilmente a fenantrenchinone (P. F. 205°). E' probabile che avvenga prima saponificazione dell'etere e che il 9-amino-10 fenantrol così prodottosi passando per lo stato intermedio del 9-10-diossifenantrene (idrofenantrenchinone) [2] si ossidi poi a fenantreuchinone.

Etere etilico del 9-fenilazo-10-fenantrol $C_{14}H_8\begin{cases}(10)\ OC_2H_5 \\ (9)\ N = N - C_6H_5\end{cases}$

— Si ottiene facilmente trattando il 9-fenilazo-10-fenantrol con solfato di etile in presenza di una soluzione bollente di idrato potassico al 50 %. Trattando il prodotto della reazione con cloroformio bollente, filtrando e aggiungendo alcool, si separa l'etere etilico cristallizzato. Ricristallizzato dall'alcool, si ottiene in lunghi aghi piatti, di color rosso vivo, fusibili a 136°.

Gr. 0,1326 di sostanza diedero cc. 9,7 di azoto (Ho = 735.731, t = 18°), ossia gr. 0,010922.

Cioè su cento parti:

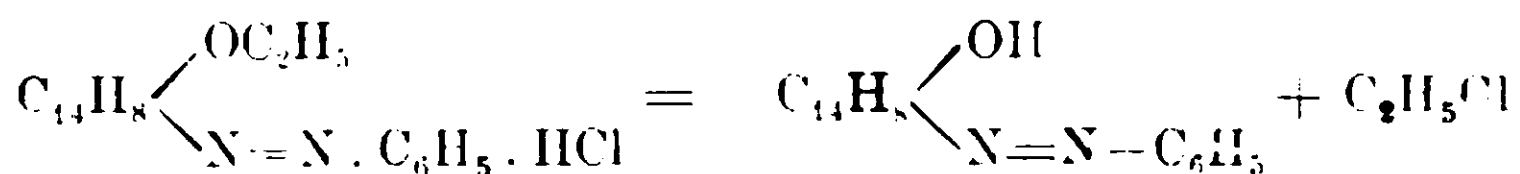
Calcolato per $C_{22}H_{18}N_2O$: Azoto 8,58; Trovato: Azoto 8,23.

É poco solubile in alcool, molto di più in etere, cloroformio e benzolo, pochissimo in ligroina. L'acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione rosso-rubino. Viene facilmente saponificato dagli acidi diluiti all'ebollizione.

Saturando con acido cloridrico secco una soluzione eterea assoluta di etere etilico del 9-fenilazo-10-fenantrol, il colore passa dal rosso chiaro al rosso vinoso cupo (formazione del cloridrato), ma non si separa cloridrato: dopo poco tempo si separa una sostanza gialla cristallina, che si dimostra costituita da 9-fenilazo-10-fenantrol (p. f. 164-165°), avvenendo perciò saponificazione dell'etere probabilmente con formazione di cloruro di etile secondo l'equazione:

[1] Vahlen, Archiv. f. exper. Path. und Pharmakologie *47*, 368 (1902); R. Pschorr B. *35*, 2730 (1902).

[2] Vedi R. Pschorr, loco citato.

$$C_{14}H_8\begin{cases}OC_2H_5\\N=N.C_6H_5.HCl\end{cases} = C_{14}H_8\begin{cases}OH\\N=N-C_6H_5\end{cases} + C_2H_5Cl$$

L'azione della soluzione eterea di acido nitrico (1,48) al 50 % sulla soluzione eterea dell'etere etilico, nelle stesse coodizioni descritte a proposito dell'etere metilico, porta anche qui non al nitrato (che si deve ammettere si formi però in soluzione ed esista per breve tempo), ma a una miscela di nitrato di fenildiazonio, di 9-nitro-10-fenantrol-etiletere e di un nitro-9-fenilazo-10-fenantrol, poichè è probabilmente un nitroderivato del 9-fenilazo-10-fenantrol la sostanza rossa insolubile in alcool ed etere, che cristallizza dal toluene in fini aghi di color rosso-chiaro, fusibili a 249-250° con decomposizione, che si isola dal prodotto di decomposizione del nitrato dell'etere etilico.

Gr. 0,1024 di sostanza diedero cc. 11 di azoto (Ho = 730,866 t = 18°), ossia gr. 0,012303.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{13}N_3O_3$: Azoto 12,27; Trovato: Azoto 12,01.

La sostanza pare identica con quella riscontrata nella diazoscissione del nitrato dell'etere metilico.

La riduzione dell'etere etilico del 9-fenilazo-10 fenantrol venne eseguita in soluzione acetica con polvere di zinco. Avvenne facilmente, come per l'etere metilico, decolorazione della soluzione acetica: saturando con soluzione di idrato potassico l'eccesso di acido acetico impiegato, e distillando in corrente di vapore passò prima l'anilina, che venne caratterizzata sia colla reazione dell'ipoclorito, che diazotandola e copulandola con β-naftol (fenilazo-β-naftol P. f. 133-134°): quando il distillato non dava più colorazione colla soluzione di ipoclorito, si proseguì la distillazione e si ottenne un olio incoloro, che tosto solidificava imbrunendo leggermente all'aria e alla luce: riscaldando coll'acqua fondeva nuovamente prima che questa entrasse in ebollizione. Il prodotto della distillazione fu però molto scarso, poichè la sostanza era poco volatile e probabilmente veniva decomposta dalla soluzione alcalina bollente. Estraendo con etere si ottenne un prodotto oleoso, con poca tendenza a solidificare, che non potè venire ulteriormente purificato per la tenue quantità di prodotto che si aveva per ora a disposizione. Però si potè stabilire che il prodotto conteneva un gruppo NH_2, poichè si poteva diazotare e copulare con β-naftol ottenendo un ossiazocomposto di color rosso vivo. Il pro-

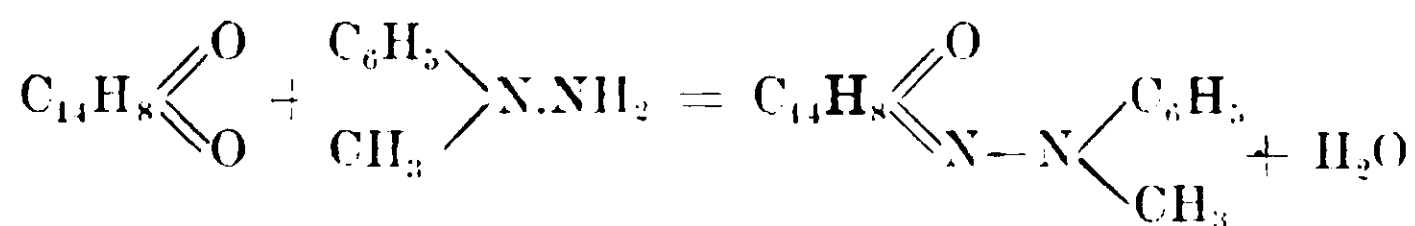
dotto solubile in acido cloridrico diluito, insolubile in idrato sodico venne inoltre trasformato in cloridrato coll'acido cloridrico gassoso: si ottenne una sostanza cristallizzata in piccoli aghetti riuniti a mammelloni, che cogli alcali si ritrasfosmava nella base primitiva. La soluzione del cloridrato trattata all'ebollizione con cloruro ferrico lasciava cristallizzare del fenantrenchinone in finissimi aghetti di color giallo-arancio fusibili a 205°.

Da tutti questi fatti non esitiamo a conchiudere che la sostanza basica di cui continueremo lo studio è il prodotto di riduzione dell'etere etilico del 9-fenilazo-10-fenantrol che si deve prevedere teoricamente secondo lo schema:

$$C_{14}H_8\begin{cases}OC_2H_5 & (10)\\ N{=}N-C_6H_5 & (9)\end{cases} + 2H_2 = C_{14}H_8\begin{cases}OC_2H_5 & (10)\\ NH_2 & (9)\end{cases} + C_6H_5NH_2$$

Azione del cloridrato di as-metilfenilidrazina sul fenantrenchinone. — Scaldando all'ebollizione in soluzione acetica quantità equimolecolari di fenantrenchinone e di cloridrato di metilfenilidrazina asimmetrica $\frac{C_6H_5}{CH_3}>N.NH_2.HCl$, si ottiene una soluzione colorata in rosso bruno intenso, che, addizionata di piccole quantità di acqua, lascia cristallizzare una sostanza di color rosso-bruno, che ricristallizzata ripetutamente dall'alcool con aggiunta di carbone animale, forma fogliette lucenti, di color giallo pallido, fusibili a 221-222°.

Dal dosamento dell'azoto in questa sostanza e dalle sue proprietà si deve escludere che essa costituisca il metilfenilidrazone del fenantrenchinone che dovrebbe prodursi secondo l'equazione:

$$C_{14}H_8\begin{cases}O\\ O\end{cases} + \begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}>N.NH_2 = C_{14}H_8\begin{cases}O\\ N-N\begin{cases}C_6H_5\\ CH_3\end{cases}\end{cases} + H_2O$$

Tale sostanza, di cui finora non venne chiarita la costituzione, è poco solubile a caldo, pochissimo a freddo nell'alcool.

Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa che passa tosto al bruno. Scaldando la soluzione solforica così ottenutà pressochè all'ebollizione, essa si scolora senza sviluppare gas.

Sia nel prodotto cristallizzato ottenuto dall'azione del cloridrato di as-metilfenilidrazina sul fenantrenchinone in soluzione acetica, sia nelle acque madri non abbiamo potuto trovare traccia dell'etere me-

tilico del 9-fenilazo-10-fenantrol o di 9-fenilazo-10-fenantrol, risultante dalla saponificazione dell'etere metilico.

Etere etilico del 9-o-tolilazo-10-fenantrol $C_{14}H_8\left\langle\begin{matrix}(10)OC_2H_5\\(9)N{=}N(1)C_6H_4(2)CH_3\end{matrix}\right.$

Il 9-otolilazo-10-fenantrol $C_{14}H_8\left\langle\begin{matrix}(10)OH\\(9)N{=}N(1)C_6H_4(2)CH\end{matrix}\right.$, non ancora descritto, venne ottenuto trattando all'ebollizione il fenantrenchinone sciolto in acido acetico colla quantità equimolecolare di cloridrato di o-tolilidrazina. Il composto si separa immediatamente cristallizzato in fogliette rosse con riflesso dorato. Cristallizzato dall'acido acetico, dove è pochissimo solubile anche all'ebollizione, forma minute pagliette di color rosso-arancio con riflesso dorato, fusibili tra 222° e 223°.

Gr. 0,1582 di sostanza diedero cc. 12,5 di azoto (Ho = 732,748 t = 19°), ossia gr. 0,013958.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{21}H_{16}N_2O$: Azoto 8,97 : Trovato : Azoto 8,82.

Quasi insolubile nell'alcool tanto a caldo, che a freddo, è pochissimo solubile nel cloroformio, benzolo, etere e acido acetico, insolubile in ligroina. Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa.

Scaldando del 9-o-tolilazo-10-tenantrol con solfato di etile in presenza di un eccesso di soluzione di potassa caustica al 50 %, si forma facilmente l'etere etilico $C_{14}H_8\left\langle\begin{matrix}(10)OC_2H_5\\(9)N = N(1)C_6H_4(2)CH_3\end{matrix}\right.$, che cristallizzato dall'alcool è costituito da lunghi aghi piatti, di color granato, fusibili a 109°.

Gr. 0,1768 di sostanza diedero cc. 12,7 di azoto (Ho = 730,866 t = 18°), ossia gr. 0,014205.

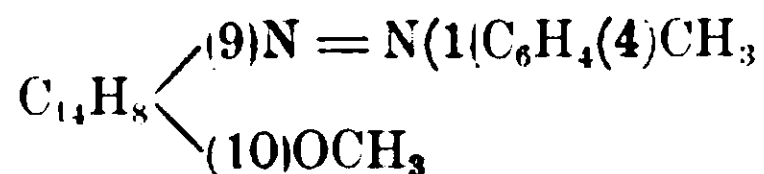
Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{23}H_{20}N_2O$: azoto 8,23

Trovato : » 8,03.

Discretamente solubile nell'alcool a caldo, poco a freddo, si scioglie bene negli altri solventi, specialmente nell'etere, benzolo, cloroformio e acido acetico. Non si scioglie negli acidi diluiti, ma scaldato con essi all'ebollizione si saponifica facilmente. L'acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione rossa.

Etere metilico del 9-p-tolilazo-10-fenantrol

$$C_{14}H_8\begin{cases}(9)N = N(1)C_6H_4(4)CH_3 \\ (10)OCH_3\end{cases}$$

Il 9 p-tolilazo 10-fenantrol, non ancora noto, venne ottenuto scaldando all'ebollizione il fenantrenchinone, sciolto in acido acetico, colla quantità equimolecolare di cloridrato di p-tolilidrazina, in forma di aghi rossi. Ricristallizzato dall'acido acetico. forma splendidi aghi, di color rosso vivo, fusibili a 169°.

Gr. 0,1348 di sostanza diedero cc. 11 di azoto (Ho = 732,748 t = 19°), ossia gr. 0,012283. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{16}N_2O$: azoto 8,97 ; trovato : 9.11.

Più solubile nell'alcool all'ebollizione degli altri o-ossiazocomposti derivanti dal 10-fenantrol, si scioglie discretamente nell'etere, benzolo, cloroformio e acido acetico. Nell'acido solforico concentrato è solubile con colorazione rossa.

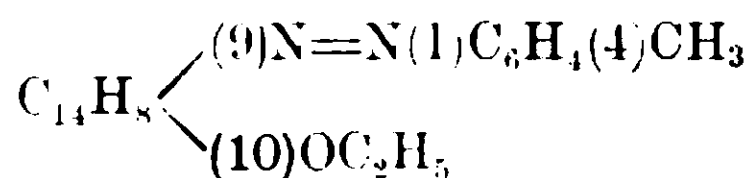
L'etere metilico $C_{14}H_8\begin{cases}(9)N=N(1)C_6H_4(4)CH_3 \\ (10)OCH_3\end{cases}$, ottenuto per azione del solfato di metile sull'ossiazocomposto in presenza di idrato sodico al 30 %, forma, cristallizzato dall'alcool, aghi densi di color rosso vivo, fusibili a 117°.

Gr. 0,1780 di sostanza diedero cc. 14.3 di azoto (Ho = 728 644 t = 20°), ossia gr. 0,015808. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{22}H_{18}N_2O$: azoto 8,58 ; trovato : 8,87.

Poco solubile in alcool anche a caldo, si scioglie abbastanza in etere, benzolo, cloroformio e acido acetico, meno in ligroina. E' solubile nell'acido cloridrico concentrato e nell'acido solforico con colorazione rossa. Viene facilmente saponificato dagli acidi diluiti alla ebollizione.

Etere etilico del 9-p-tolilazo-10-fenantrol

$$C_{14}H_8\begin{cases}(9)N=N(1)C_6H_4(4)CH_3 \\ (10)OC_2H_5\end{cases}$$

Cristallizza dall'alcool in piccole pagliette lucenti, di color rosso-vivo, pesanti, che si fondono a 158°.

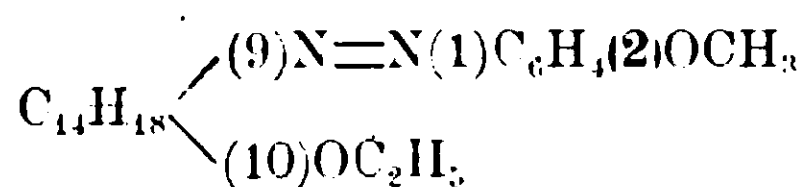
Gr. 0,1431 di sostanza diedero cc. 10.8 di azoto (Ho=728,644 t=20°), ossia gr. 0,011939.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{23}H_{20}N_2O$: azoto 8,23. Trovato: azoto 8,34.

Discretamente solubile nell'alcool bollente, poco nel freddo, si scioglie bene nell'etere, cloroformio, benzolo e acido acetico, poco nella ligroina. Negli acidi minerali diluiti non si scioglie, ma viene da essi a caldo saponificato facilmente. È solubile nell'acido solforico concentrato e nell'acido cloridrico fumante con colorazione rosso-rubino intensa.

Etere etilico del 9-o-anisilazo-10-fenantrol

$$C_{14}H_{18}\begin{cases}(9)N{=}N(1)C_6H_4(2)OCH_3\\(10)OC_2H_5\end{cases}$$

Il 9-o-anisilazo-10-fenantrol, ottenuto per azione del cloridrato di o-anisilidrazina sulla soluzione bollente del fenantrenchinone in acido acetico, forma, cristallizzato dall'acido acetico, pagliette rosse con riflesso dorato, fusibili a 248-249°.

Gr. 0,1956 di sostanza diedero cc. 14,8 di azoto (Ho=740,209 t=17°), ossia gr. 0,016839.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{16}N_2O_2$: azoto 8,53. Trovato: azoto 8,60.

Insolubile nell'alcool a freddo, pochissimo solubile a caldo, si scioglie un po' più nell'acido acetico, e discretamente a caldo nel benzolo e nel toluene. Nell'acido solforico concentrato è solubile con colorazione rosso-violetta. È insolubile negli alcali e negli acidi diluiti anche a caldo.

L'etere etilico $C_{14}H_8\begin{cases}(9)N{=}N(1)C_6H_4(2,OCH_3\\(10)OC_2H_5\end{cases}$, ottenuto per azione del solfato di etile sull'ossiazocomposto in presenza di un eccesso di soluzione di idrato potassico al 50 %, forma cristallizzato dall'alcool aghi rossi, lucenti, fusibili a 140-141°.

Gr. 0,1056 di sostanza diedero cc. 7,2 di azoto (Ho=740,209 t=17°), ossia gr. 0,008192.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{23}H_{20}N_2O_2$: azoto 7,86. Trovato: azoto 7,75.

Solubile discretamente nell'alcool a caldo, poco a freddo, si scioglie bene nell'etere, nel cloroformio, nel benzolo e nell'acido acetico. Nell'acido solforico concentrato è solubile con colorazione rosso-violetta. Viene facilmente saponificato a caldo dagli acidi diluiti.

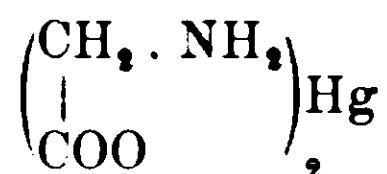
Torino. — Istituto Chimico della R. Università.

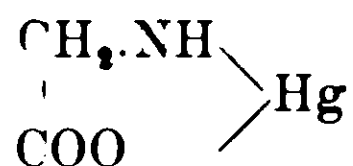
Combinazioni metalliche della glicocolla

Nota di A. BERNARDI

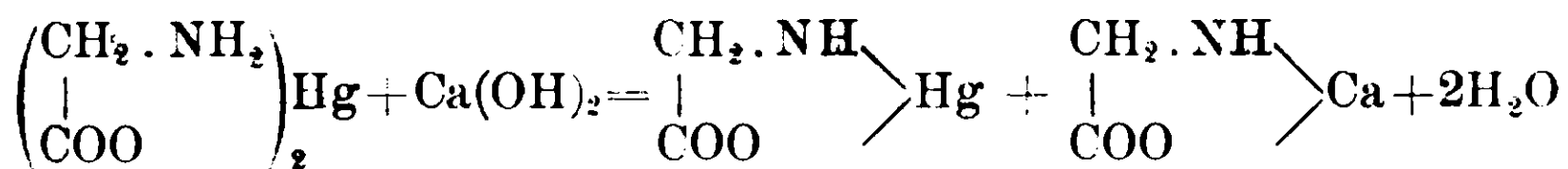
Dessaigne ([1]) preparò la mercurio-glicocolla sciogliendo l'ossido giallo di mercurio in una soluzione acquosa di glicocolla leggermente scaldata. Il composto si separò per raffreddamento ben cristallizzato. Tale sostanza fu studiata anche da Ley e Kissel ([2]). Il comportamento della glicocolla rispetto alla sua capacità di combinarsi coi metalli fu anche studiato dal Goldberg ([3]) il quale trovò una serie di composti dati dalla glicocolla coi metalli alcalino-terrosi, col magnesio e lo zinco.

Il composto che venne chiamato mercurio-glicocolla fu rappresentato come glicocollato di mercurio e cioè

$$\left(\begin{array}{l} CH_2 . NH_2 \\ | \\ COO \end{array}\right)_2 Hg$$

Volli sperimentare se il mercurio così legato in forma salina venisse per opera degli alcali spostato e precipitato come ossido giallo. L'azione degli alcali è invece molto diversa da quanto si può supporre, poichè non si separa ossido di mercurio e si produce un nuovo composto il quale contiene un atomo di mercurio legato ad una sola molecola di glicocolla. A tale composto spetta la formola:

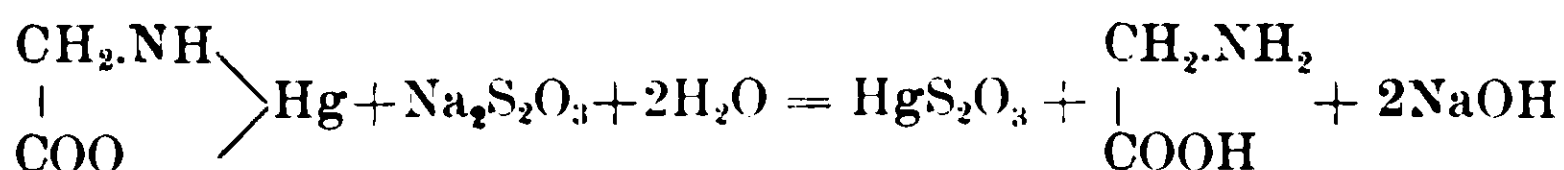
$$\begin{array}{l} CH_2.NH \\ | \\ COO \end{array} > Hg$$

Contemporaneamente si origina un composto consimile contenente il metallo dell'idrossido impiegato. Debbo subito aggiungere che nella reazione con basi gagliarde il prodotto mercuriale che si forma si scompone rapidamente.

Una combinazione abbastanza stabile ottenni con l'idrato di calcio. La reazione si compie nel modo seguente:

$$\left(\begin{array}{l} CH_2 . NH_2 \\ | \\ COO \end{array}\right)_2 Hg + Ca(OH)_2 = \begin{array}{l} CH_2.NH \\ | \\ COO \end{array} > Hg + \begin{array}{l} CH_2.NH \\ | \\ COO \end{array} > Ca + 2H_2O$$

Ora a me pare logico che la denominazione di *mercurio-glicocolla* venga assegnata al nuovo composto, nel quale il mercurio sostituisce

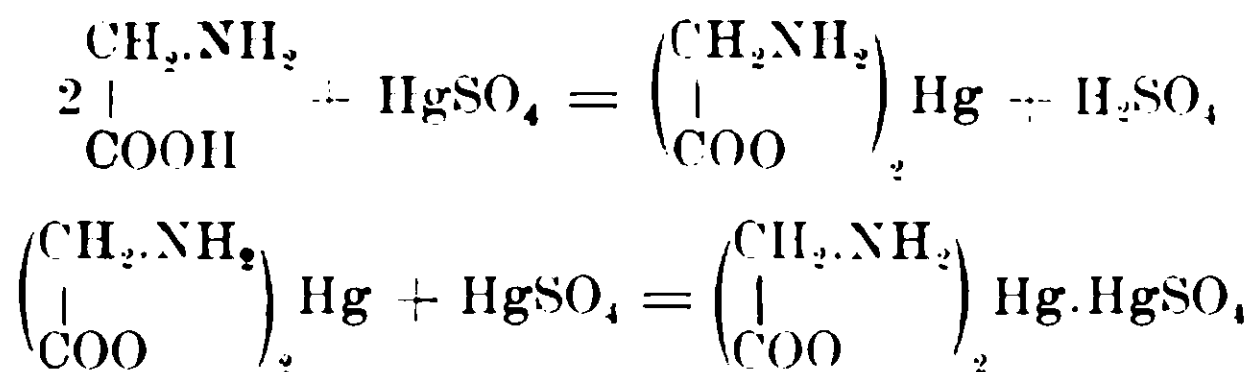
([1]) Ann. 82, 365.
([2]) Berichte, 1899, XXXII, 1357.
([3]) Berichte, 1892, XXV, 30.

in una stessa molecola di glicocolla l'idrogeno del carbossile e un atomo di quello del gruppo amidico, mentre il composto descritto dal Dessaigne (1) e dal Ley e Kissel (2) deve, a mio avviso esser denominato *glicocollato di mercurio*, poichè il mercurio sostituisce evidentemente gli atomi di idrogeno dei gruppi carbossilici di due molecole di glicocolla. E parimenti dovrà chiamarsi *glicocollato di calcio* il sale già descritto dal Goldberg (3), mentre sarà dato il nome di *calcio-glicocolla* al composto di calcio che si genera nella reazione su esposta. Una conferma della formola su data per la mercurio-glicocolla si ha dal fatto che tale sostanza, trattata con iposolfito di sodio, libera esattamente due molecole di idrato di sodio come risulta dall'equazione seguente:

$$\begin{matrix} CH_2.NH \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Hg + Na_2S_2O_3 + 2H_2O = HgS_2O_3 + \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2NaOH$$

È pure possibile ottenere composti complessi del glicocollato di mercurio con sali mercurici. Descrivo per ora il composto ottenuto dal glicocollato di mercurio con solfato mercurico, riservandomi di fare ulteriori ricerche sulle combinazioni con altri sali di mercurio, i quali per essere poco stabili non furono finora studiati.

La reazione dalla quale il composto accennato trae origine può rappresentarsi nel modo seguente:

$$2\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + HgSO_4 = \left(\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COO \end{matrix}\right)_2 Hg + H_2SO_4$$

$$\left(\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COO \end{matrix}\right)_2 Hg + HgSO_4 = \left(\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COO \end{matrix}\right)_2 Hg.HgSO_4$$

PARTE SPERIMENTALE

Si preparò il glicocollato di mercurio operando nel modo precedentemente descritto, però si preferì di operare completamente a freddo, e si ottenne sotto forma di una massa cristallina in piccoli mammelloni, oppure cristallizzato in ciuffi di aghi bianchi leggeri precipitando con alcool la soluzione del sale. Il glicocollato di mer-

(1) Ann., loc. cit.
(2) Berichte, 1899, loc. cit.
(3) Berichte, 1892, loc. cit.

curio è poco solubile in acqua fredda, meglio a caldo. Fonde a 110-111° con decomposizione. Fu conservato nel vuoto su acido solforico perchè all'aria si altera. Se ne sciolse nella quantità necessaria di acqua fredda una quantità esattamente pesata ed alla soluzione si aggiunse la quantità calcolata, secondo l'equazione su esposta, di acqua di calce titolata. La sostanza precipitata si raccolse molto rapidamente alla pompa e si lavò con acqua. Si seccò e si conservò nel vuoto su acido solforico.

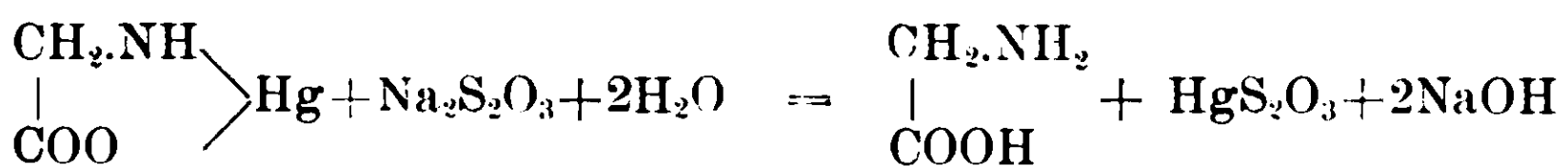
All'analisi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,1817 di sost. died. HgS gr. 0,1540; Trovato Hg °/₀ 73,06.
Gr. 0,1395 di sost. died. HgS gr. 0,1180; » Hg °/₀ 72,92.

$$\text{Per la formola } \begin{matrix} CH_2.NH \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!> Hg \text{ si calcola Hg \%\ 73,26.}$$

La mercurio-glicocolla si decompone e fonde a 155°, è quasi insolubile in acqua fredda, poco solubile a caldo — l'idrato di potassio la decompone separando ossido giallo di mercurio —, è solubile a caldo in carbonato sodico, a freddo in acido cloridrico ed in ammoniaca.

Trattata con iposolfito di sodio libera idrato sodico secondo l'equazione già esposta:

$$\begin{matrix} CH_2.NH \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!> Hg + Na_2S_2O_3 + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + HgS_2O_3 + 2NaOH$$

Infatti:

I. Gr. 0,1762 di sostanza trattati con iposolfito sodico diedero un liquido alcalino che dimostrò contenere gr. 0,0504 di NaOH.

II. Gr. 0,1443 di sostanza trattati con iposolfito sodico diedero un liquido alcalino che dimostrò contenere gr. 0,0421 di NaOH.

L'alcalinità corrispondente a 100 parti di mercurio-glicocolla secondo l'equazione su esposta:

Calcolato °/₀: 29,30; Trovato °/₀: I. 28,54, II. 29,40.

Se la soluzione residua dopo la separazione della mercurio-glicocolla viene evaporata con precauzione a piccolo volume ed infine tenuta qualche tempo su acido solforico, lascia depositare una sostanza bianca cristallizzata in agglomerati di mammelloncini microscopici che risponde alla composizione della calcio-glicocolla. È poco solubile in acqua fredda, meglio a caldo e può anche precipitarsi

per aggiunta di alcool alla sua soluzione: in tal caso però si ottiene amorfa.

All'analisi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,1682 di sost. died. gr. 0 0633 di CaO; Trovato %: Ca 26,88.

$$\text{Per la formola}\ \begin{matrix} CH_2.NH \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!> Ca \text{ si calcola Ca \% 26,82.}$$

La calcio-glicocolla è decomposta dall'anidride carbonica in presenza dell'acqua con formazione di carbonato di calcio e glicocolla.

Glicocollato di mercurio con solfato di mercurio.

Ad una soluzione acquosa contenente gr. 1,5 di glicocolla si aggiunse operando alla temperatura di ebollizione a piccole dosi gr. 2,96 di solfato mercurico in polvere. Parte del solfato passò allo stato di solfato basico ma nella massima parte si disciolse. Per raffreddamento della soluzione si separò una sostanza cristallina riunita a mammelloni di aghi bianchi splendenti. A 102° si decompone. É insolubile nei solventi ordinari,

All'analisi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,2488 di sost. diedero { HgS gr. 0,1655; $BaSO_4$ gr. 0,0866 } Trovato { Hg % 57,34; S % 4,77 }

Per la formola

$$\left(\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COO \\ COO \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{matrix} > Hg\right) HgSO_4.3H_2O \text{ si calcola } \begin{cases} Hg\ \%\ 57,30 \\ S\ \%\ \ \ 4,72 \end{cases}$$

All'aria si altera lentamente e perde gradualmente l'acqua di cristallizzazione: tenuta nel vuoto su acido solforico per due mesi divenne perfettamente anidra e diede all'analisi i risultati seguenti:

I. Gr. 0,5522 di sost. diedero { HgS gr. 0,4004; $BaSO_4$ gr. 0,2070 }

II. Gr. 0,3920 di sost. diedero $BaSO_4$ gr. 0,1452

III. Gr. 0,3604 di sost. diedero HgS gr. 0 2606

$$\text{Per la formola}\ \left(\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COO \end{matrix}\right)_2 Hg.HgSO_4$$

	Calcolato %	Trovato % I	II	III
Hg	62.11	62,50		62,33
S	4.96	5,14	5.00	

Bologna — Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università.

Paraamidobenzaldeide e anilina

Nota di G. ROSSI

Le aldeidi reagiscono facilmente con le amine primarie eliminando acqua a spese dell'ossigeno aldeidico e dell'idrogeno del gruppo amidico e si uniscono all'azoto delle amine con un doppio legame.

La reazione avviene secondo questo schema :

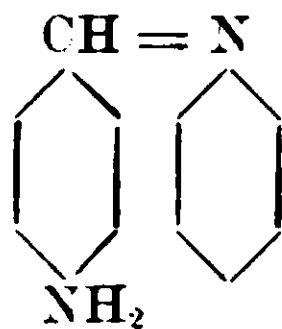
$$R.CHO + H_2NR' \quad = \quad R.CH = NR' + H_2O$$

Vi sono aldeidi che reagiscono facilmente, altre più difficilmente.

In generale, le aldedidi aromatiche reagiscono assai bene, forse per azione del gruppo negativo C_6H_5. Ciò è in corrispondenza con quanto hanno trovato A. Wahl e A. Meyer (1), i quali esposero come le aldeidi possano reagire con gruppi CH^2 legati a radicali negativi, e come certe aldeidi, specialmente le aromatiche, possano reagire anche a temperatura ordinaria ed in ambiente alcoolico. Altre, invece, hanno bisogno di essere trattate a caldo e in ambiente di acido acetico glaciale, che può favorire l'eliminazione dell'acqua. Così le aldeidi, e le aromatiche specialmente, reagiscono assai bene con le amine aromatiche, per dare origine a speciali sostanze basiche del tipo che ho descritto antecedentemente, basi che, dal loro scopritore, hanno preso il nome di basi di Schiff.

Queste basi. colorate più o meno intensamente, sono dotate di caratteri distintivi speciali.

Bene reagiscono l'aldeide benzoica, cinnamica e, meglio ancora, in virtù forse del gruppo negativo NO^2, le nitrobenzaldeidi.

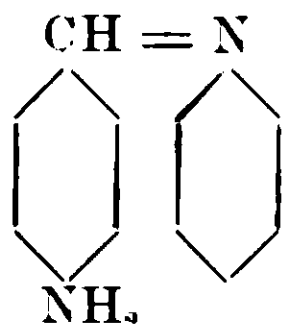
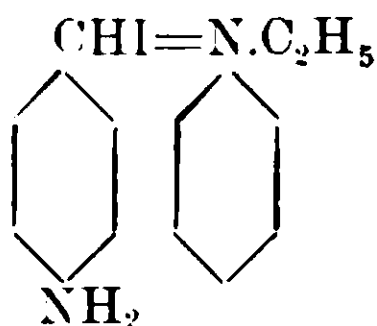
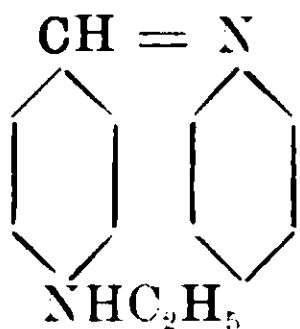
Nessuno fino ad ora era riuscito a tar reagire con la paramidobenzaldeide l'anilina, per ottenere il composto

mentre, invece, si prepararono composti analoghi fra paranitrobenzaldeide e anilina, paramidofenolo ecc.

Certamente trattando la paramidobenzaldeide con l'anilina nel

(1) C. R., CXLVI, 1908. pag. 638; Bull. S. Chim., 4 serie, t. III, 1908, pag. 561.

modo seguito dagli autori, non si riesce a preparare il composto indicato.

Io l'ho ottenuto facendo reagire la paramidobenzaldeide direttamente con l'anilina, alla temperatura di ebollizione di quest'ultima.

Così ho ottenuto una sostanza di color giallo canerino, che corrisponde alla formola :

e che si comporta analogamente alle basi di Schiff.
Preparato questo composto ho voluto vedere quale fosse l'azione dell'ioduro di etile su di esso. Ho trattato in diversi modi il composto, sciolto in benzolo, con ioduro di etile. Contrariamente a quanto avviene per le altre sostanze contenenti un doppio legame, non si ottenne l'iodoetilato corrispondente di questa costituzione:

L'ioduro di etile, invece, a caldo, reagisce col gruppo amidico per dare origine ad un etile derivato di questa costituzione:

mentre il doppio legame rimane intatto.

PARTE SPERIMENTALE

Grammi 10 di paramidobenzaldeide vennero sciolti in 40 grammi di anilina e riscaldati per un'ora in pallone munito di apparecchio a ricadere.

Il liquido per raffreddamento depositò dei cristalli di color giallo sporco.

Questi vennero separati e poi sciolti in benzolo bollente e precipitati con etere di petrolio.

Dopo avere per tre volte ripetuto questa operazione, il precipitato venne di nuovo sciolto in poco benzolo bollente e il liquido filtrato fu lasciato a sè. Nello spazio di poche ore si separarono dei mammelloni di aghi microscopici di colore giallo canerino, solubili in benzolo, alcool, etere, cloroformio, poco solubili in acqua e insolubili in etere di petrolio.

Raccolti per filtrazione, seccati nel vuoto su acido solforico, si scomponevano senza fondere oltre i 100°. All'analisi dettero i seguenti risultati:

Gr. 0,1840 di sost. dettero cc. 0,5360 di CO_2 C % = 79,44.
» » » » » 0,0968 » H_2O H % = 5,84.
Gr. 0,1002 » » cc. 12 di N t=12 β=759 N % = 14,33.

Calcolato per $C_{13}H_{12}N_2$: C % 79,59 ; H % 6,14 ; N % 14,28.

Picrato. La sostanza sciolta in benzolo fu trattata con soluzione benzolica di acido picrico. Precipitò una sostanza cristallizzata in begli aghi color rosso mattone.

Il pricato esplodeva violentemente oltre i 150° e non fu analizzato.

Etile derivato. Il prodotto sciolto in benzolo fu trattato molecola a molecola con ioduro di etile. Si scaldò il liquido per parecchie ore e si separò il benzolo bollente dagli aghi rossastri che si erano depositati durante la ebollizione. Questi vennero trattati con soluzione di potassa e poi con benzolo bollente. La sostanza ottenuta era cristallizzata in aghi di color rosso ed era priva di iodio. Seccata nel vuoto su acido solforico si scomponeva senza fondere i 150°.

All'analisi dette i seguenti risutati:

Gr. 0,1082 di sost. dettero gr. 0,3214 di CO_2 C % = 80,12.
» » » » gr. 0,0668 » H_2O H % = 6,85.
Gr. 0,1426 » » cc. 15 di N t = 14 B = 762 N % 12,41.

Calc. per $C_2H_5NHC_6H_4CH=NC_6H_5$: C % 80,35; H % 7,14; N % 12,50.

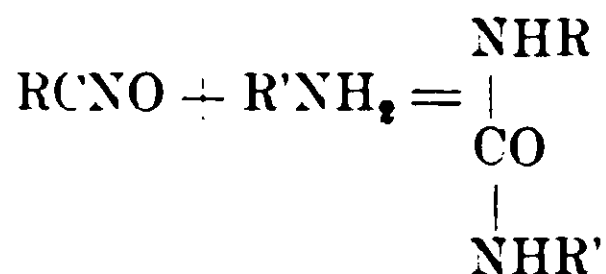
Bologna — Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Azione dell'isosolfocianato d'allile sopra alcuni composti organici amidati.

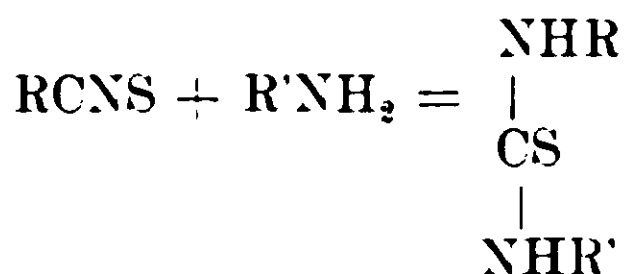
Nota di O. ROSSI.

Si ottengono facilmente le uree alchilate trattando gli eteri dell'acido isocianico con le amine primarie.

La reazione è la seguente:

$$RCNO + R'NH_2 = \begin{array}{c} NHR \\ | \\ CO \\ | \\ NHR' \end{array}$$

in cui R e R' sono radicali alchilici.

Questa reazione, che può anche servire per ottenere le tiouree alchilate secondo questo schema:

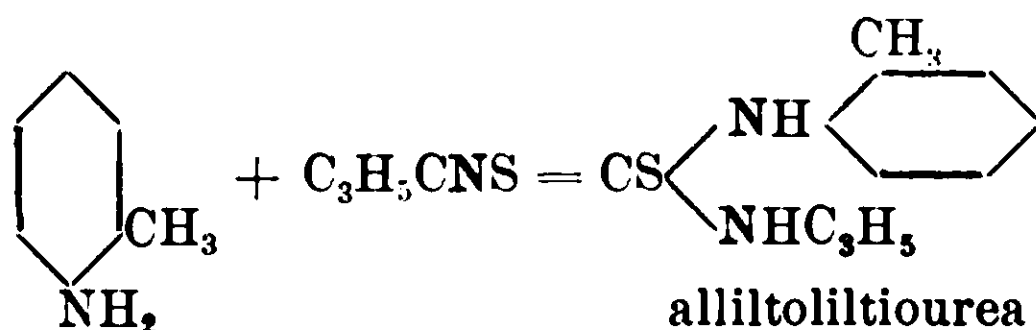
$$RCNS + R'NH_2 = \begin{array}{c} NHR \\ | \\ CS \\ | \\ NHR' \end{array}$$

è dovuta all'Hoffmann.

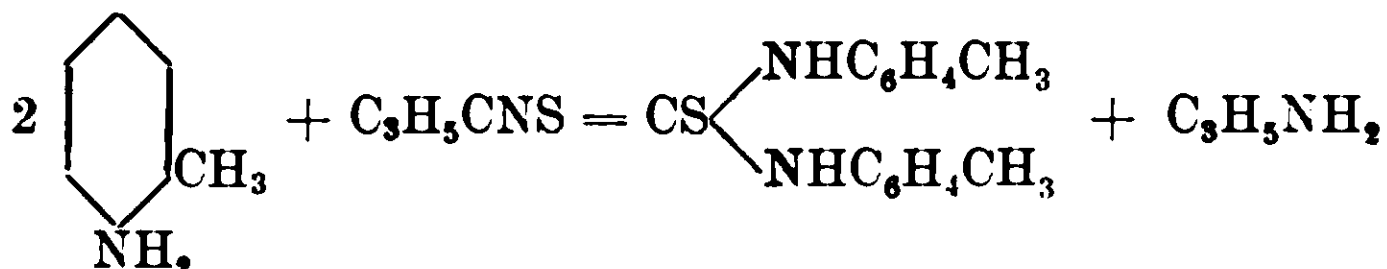
Egli consiglia di unire gli eteri dell'acido isocianico nel primo caso o dell'acido isolfocianico nel secondo caso, sciolti in qualche solvente, con le amine volute, e nello scaldare per un certo tempo fino a reazione compiuta.

In questo modo si possono preparare le uree o le tiouree sostituite. Ben differentemente vanno le cose se si trattano le amine con l'isosolfocianato d'allile, direttamente, alla temperatura d'ebollizione di quest'ultimo, perchè allora si possono alle volte formare tiouree differenti dalle previste. Se il prodotto formatosi è stabile alla temperatura in cui avviene la reazione, esso può essere separato facilmente, se invece, a quella temperatura, si scompone, evidentemente non si può ottenere il prodotto cercato, ma solo i prodotti di scomposizione.

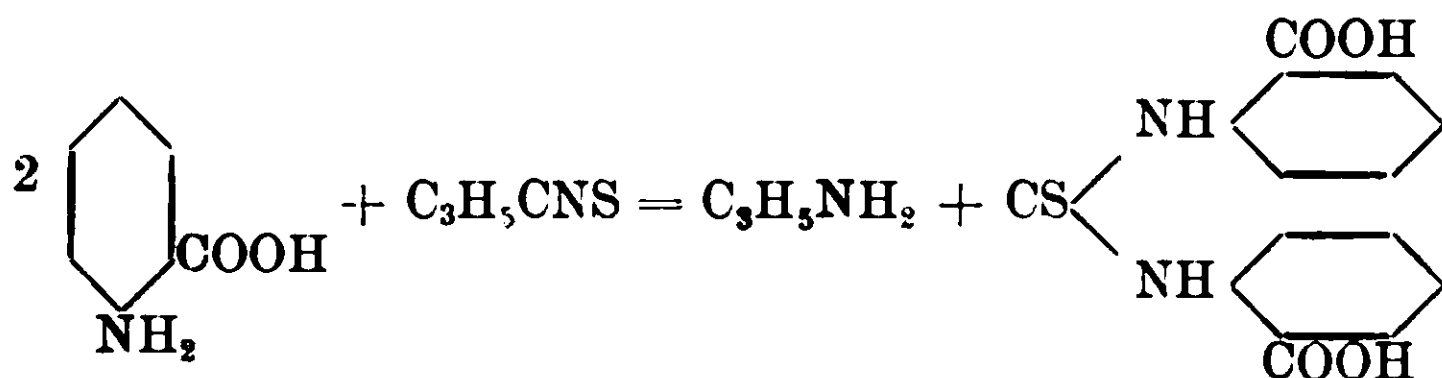
Il primo caso è stato studiato da me per l'ortotoluidina. Trattando questa, sciolta in isosolfocianato di allile, alla temperatura d'ebollizione per circa 30', si ottiene della ditoliltiourea e dell'allilamina, mentre invece, secondo la reazione di Hoffmann, si dovrebbe avere dell'alliltoliltiourea. Secondo Hoffmann la reazione dovrebbe procedere in questo modo:

$$C_6H_4(CH_3)NH_2 + C_3H_5CNS = CS\begin{matrix} NH\,C_6H_4CH_3 \\ NHC_3H_5 \end{matrix}$$

alliltoliltiourea

Invece a quella temperatura, e senza solvente, la reazione segue in questo modo:

$$2\,C_6H_4(CH_3)NH_2 + C_3H_5CNS = CS\begin{matrix} NHC_6H_4CH_3 \\ NHC_6H_4CH_3 \end{matrix} + C_3H_5NH_2$$

Le cose procedono ben diversamente trattando l'acido ortoamidobenzoico con l'isosolfocianato d'allile.

Si poteva a tutta prima supporre che, sciogliendo l'acido ortoamidobenzoico nell'isosolfocianato d'allile e riscaldando la soluzione per un certo tempo all'ebolizione, si dovesse ottenere una tiourea sostituita e dell'allilamina. La reazione, secondo questo supposto, dovrebbe procedere in questo modo:

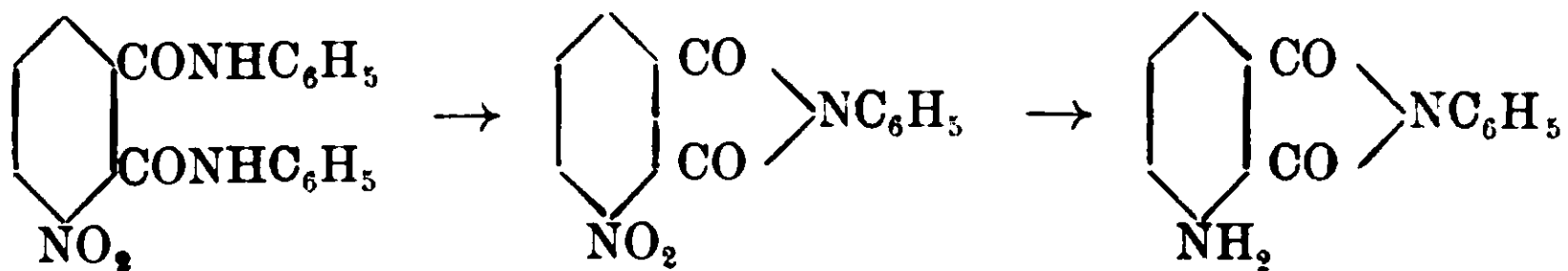
$$2\,C_6H_4(COOH)NH_2 + C_3H_5CNS = C_3H_5NH_2 + CS\begin{matrix} NH\,C_6H_4COOH \\ NH\,C_6H_4COOH \end{matrix}$$

Invece la reazione è molto più profonda, perchè si scompongono e l'acido ortoamidobenzoico e l'isosolfocianato d'allile, dando come prodotti finali, dell'acido solfidrico, dell'anidride carbonica, dell'alliicianidrina e della dianilide dell'acido nitroftalico.

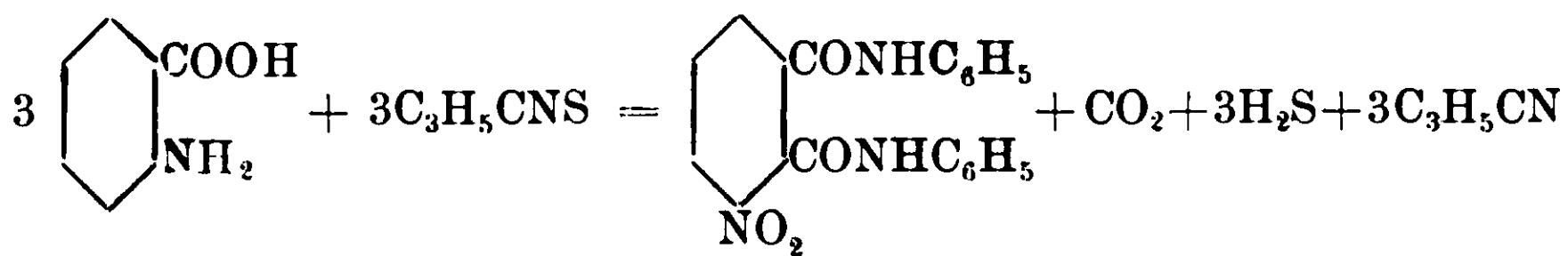
Due molecole di acido ortoamidobenzoico eliminano anidride carbonica e si trasformano in anilina. Parte dell'anidride carbonica trasforma una molecola di acido ortoamidobenzoico in acido ortonitroftalico, e parte si elimina tale quale. Infine l'anilina reagisce coll'acido ortonitroftalico formatosi per dare origine alla dianilide corrispondente. L'idrogeno che si libera riduce lo zolfo dell'isosolfocianato d'allile ad acido solfidrico che si elimina, e rimane dell'allilcianidrina.

Kauffmann [1] trovò che questa anilide, trattata con acido acetico

[1] Ber., 37, p. 2610.

a caldo, si trasforma nell'amie corrispondente, che, trattato a sua volta con acido acetico e polvere di ferro, si riduce ad aminoftalanile secondo questa reazione:

$$C_6H_3(NO_2)(CONHC_6H_5)_2 \rightarrow C_6H_3(NO_2)\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>NC_6H_5 \rightarrow C_6H_3(NH_2)\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>NC_6H_5$$

Anche il composto ottenuto trattato da me con acido acetico e polvere di ferro si comporta analogamente. La reazione fra isosolfocianato d'allile e acido ortoamidobenzoico procede, verosimilmente, in questo modo:

$$3\, C_6H_4(COOH)(NH_2) + 3C_3H_5CNS = C_6H_3(NO_2)(CONHC_6H_5)_2 + CO_2 + 3H_2S + 3C_3H_5CN$$

PARTE SPERIMENTALE

Ortoditoliltiourea — Gr. 10 di ortotoluidina vennero sciolti in gr, 20 di isosolfocianato d'allile e si scaldò per circa un'ora all'ebollizione in apparecchio a ricadere. Il liquido fu così lasciato a sè per 24 ore e separò dei bei cristalli che furono filtrati, lavati ripetutamente con etere per eliminare la toluidina e l'isosolfocianato d'allile, che non avevano reagito.

Il composto fu poscia fatto cristallizzare dall'alcool bollente, seccato nel vuoto su acido solforico.

Esso fondeva a 158° e all'analisi dette i seguenti risultati :

Gr. 0,2296 di sost. dett. gr. 0,5928 di CO_2 ; C % 70,41

» » » » » » 0,1322 di H_2O ; H % 6,39

» 0,1822 » » » c. c. 16,4 di N, t = 9, B = 764 ; N % 10,88

Calcolato per $C_{15}H_{16}N_2SC$: C % 70,31 ; H % 6,25 ; N % 10.93.

Si trattava dunque della ortoditoliltiourea che infatti fonde a 158°.

Ortonitroflalanilide — Gr. 10 di acido ortoamidobenzoico vennero trattati con 20 gr. di isosolfocianato d'allile riscaldando all'ebollizione per tre ore in apparecchio a ricadere. In principio l'acido ortoamidobenzoico si sciolse completamente e poi, a poco a poco, cominciò a separarsi una sostanza cristallina filamentosa. Durante l'operazione si constatò lo svolgimento di anidride carbonica e

di acido solfidrico. Dopo raffreddamento, si separò per filtrazione la sostanza cristallina dal liquido, si tenne in disparte il filtrato per le ulteriori ricerche. La sostanza cristallina fu lavata ripetutamente con etere e poi sciolta in nitrobenzolo bollente e lasciata cristallizzare.

Questa operazione si ripetè una seconda volta e si eliminò il nitrobenzolo per filtrazione prima, e poi per ripetuti lavaggi con etere.

La sostanza così pura era di colore leggermente giallo, si scioglieva discretamente in alcool assoluto bollente e cristallizzava per raffreddamento. Non si scioglieva in acqua e in etere. Seccato nel vuoto su acido solforico fondeva a 211°. All'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0.1894 di sost. dett. gr. 0,4642 di CO_2; C % 66,31

» » » » » » 0,0754 di H_2O; H % 4,42

» 0,1188 » » » c.c. 12,2 di N, t = 12, B = 749, N % 12,00

Calcolato per $C_{20}H_{15}O_4N_3$: C % 66,49, H % 4,15, N % 11,63

Si trattava dunque della ortonitroftalanilide. Infatti secondo quanto dice Kauffmann, trattata con acido acetico all'ebollizione e diluito poscia il liquido con acqua, si separarono dei cristalli che, raccolti, sciolti di nuovo in acido acetico bollente, furono riprecipitati per diluizione con acqua. Così puri fondevano a 138°.

Questa nuova sostanza era dunque il nitroftalanile ottenuto dal Kauffmann.

Questo venne sciolto in acido acetico bollente e si aggiunse, a poco a poco, della polvere di ferro. Il liquido, che, durante il trattamento, era divenuto rosso nerastro, si lasciò raffreddare e infine si filtrò. Si diluì poscia e si ottennero così dei cristalli fioccosi, che, purificati per cristallizzazione dall'acido acetico bollente dettero una sostanza cristallina fondente a 185 - 187° precisamente come l'aminoftalanile che fonde appunto a 185 - 187°.

Il liquido da cui si separò la ortonitroftalanilide venne distillato frazionatamente e si raccolse la frazione, che passava da 96° a 106°.

Questa, trattata con soluzione di potassa a caldo, si trasformò, analogamente a quanto fa l'allilcianidrina, in allilamina ed in formiato di potassa, che fu riconosciuto alla sua proprietà di ridurre la soluzione di nitrato d'argento. Si trattava dunque dell'allilcianidrina.

CONCLUSIONE

Alla temperatura d'ebollizione dall'ortotoluidina e isosolfocianato d'allile, non si forma la alliltoliltiourea secondo la reazione di Hoffmann, ma invece della ditoliltiourea.

Facendo invece reagire dell'acido ortoamidobenzoico con isosolfocianato d'allile, alla temperatura d'ebollizione, avviene una trasposizione molecolare e un'ossidazione. L'acido ortoamidobenzoico si trasforma in acido ortonitroftalico, questo, coll'anilina formatasi nella reazione, dà la dianilide corrispondente, mentre si svolge dell'anidride carbonica e dell'acido solfidrico, proveniente quest'ultimo dall'isosolfocianato d'allile che si trasforma in allilcianidrina.

Bologna — Istit. di Chimica Farmacutica della R. Università.

Ricerche dirette alla preparazione dei ferropirroli.

Nota I di BERNARDO ODDO.

È noto che quando si tratta con acido acetico e cloruro sodico la parte colorante dell'ossiemoglobina, questa si scinde in un composto albuminoide, la globina, ed in altri due prodotti: l'ematina $C_{33}H_{32}O_4N_4FeOH$, e l'emina $C_{33}H_{32}O_4N_4FeCl$, la quale non differisce dalla prima che per la sostituzione di un atomo di cloro all'ossidrile contenuto nell'ematina [1].

Come primo fatto importante si ha cioè che l'emoglobina ed i suoi derivati colorati, fino all'emina, sono caratterizzati dalla presenza di un atomo di ferro, legato ad un complesso di natura organica; constatazione che acquista maggior valore, essendo stato dimostrato, da pochi anni, per opera di Willstätter, che anche la clorofilla nella sua complessa molecola contiene costantemente un altro metallo, il magnesio, ed esso, analogamente al ferro nell'emoglobina, ne è l'unico costituente minerale, in disaccordo con quanto si credeva precedentemente sulla natura lecitinica della clorofilla.

È ovvio quindi pensare che l'importante ufficio biologico sia del pigmento del sangue dei vertebrati che di quello delle foglie debba

(1) Uso per l'emina e quindi per l'ematina la formola a C_{33} proposta recentemente da R. Willstätter e M. Fischer (Z. physiol. Chem. *87*, **431** (1913) invece della formola solita a C_{34}.

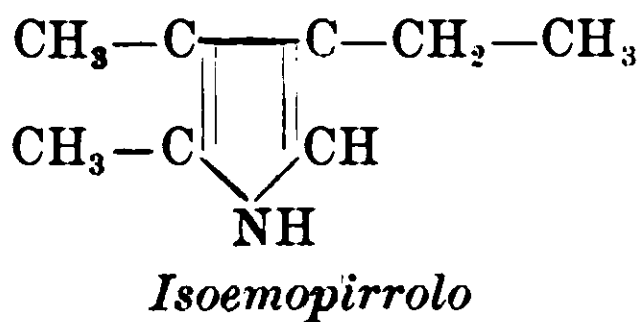
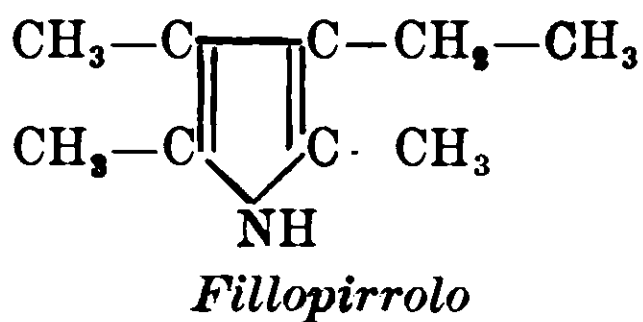
risiedere, in buona parte, nella presenza di questi due elementi. Ciò riesce tanto più comprensibile quando si pensa ai rapporti di costituzione che si sono riscontrati specialmente nei prodotti di degradazione forniti dall'emoglobina e dalla clorofilla.

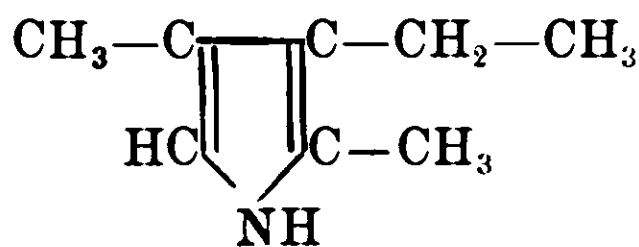
L'ematoporfirina, a cui si attribuisce la formola $C_{32}H_{34}N_4(OH)_2 . (COOH)_2$ (Piloty), e più specialmente la mesoporfirina, anch'essa porfirina ematica, della formola $C_{32}H_{36}N_4(COOH)_2$ (Zaleski) sia nel comportamento ottico che chimico rammentano le porfirine derivanti dalla clorofilla, cioè la fillo- e la pirro-porfirina $C_{31}H_{35}N_4 . COOH$ (Willstätter); ed ancor più la rodo-, l'eritro- e la rubi-porfirina, aventi la formola $C_{31}H_{34}N_4(COOH)_2$ (Willstätter); per cui i due pigmenti avrebbero comune un nucleo porfirinico, costituito da gruppi simili.

A parte però questa somiglianza in prodotti di ordine superiore, la quale per il presente si può ritenere con Willstätter (1), sotto un certo punto di vista, eccessivamente valutata, è certo però che prodotti identici si sono ottenuti nella scissione più profonda delle due sostanze, mediante agenti riducenti ed ossidanti (2).

Per riduzione si arriva agli emopirroli, che sono una miscela di omologhi del pirrolo: l'emopirrolo, il fillopirrolo e l'isoemopirrolo (3):

$$\begin{array}{c} CH_3-C=C-CH_2-CH_3 \\ CH_3-C\quad C-CH_3 \\ NH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3-C=C-CH_2-CH_3 \\ CH_3-C\quad CH \\ NH \end{array}$$

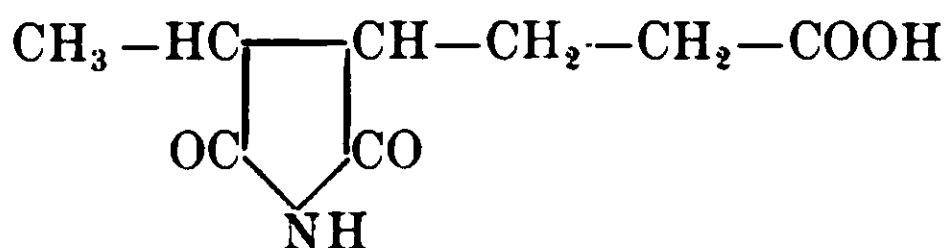
Fillopirrolo *Isoemopirrolo*

L'emopirrolo è però ancora un miscuglio, e da esso è stato isolato un terzo derivato pirrolico: l'α-β_1-dimetil-β-etilpirrolo, che va sotto il nome di criptopirrolo:

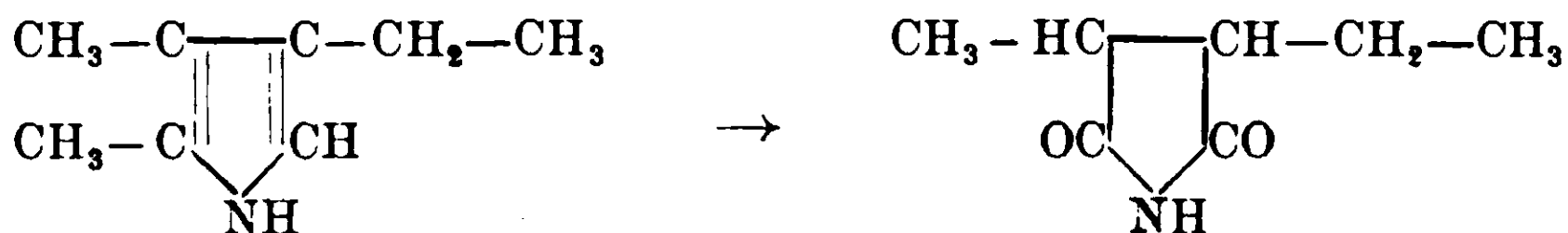
$$\begin{array}{c} CH_3-C=C-CH_2-CH_3 \\ HC\quad C-CH_3 \\ NH \end{array}$$

(1) R. Willstätter e M. Fischer, l. c.

(2) Willstätter e Asahina, Liebig's Annalen, *385*, 188. (1911): Fischer e Bartholomäus, Berichte, *44*, 3313 (1911).

(3) Fischer e Bartholomäus, Berichte, *45*, 466 e 1979 (1912).

Per ossidazione invece si ha l'acido ematinico:

$$\begin{array}{l} CH_3-HC\!\!-\!\!-\!\!CH-CH_2-CH_2-COOH \\ \quad\quad OC \quad\; CO \\ \quad\quad\quad NH \end{array}$$

e l'imide metiletilmaleica, nella quale può essere trasformato direttamente l'isoemopirrolo di Willstätter e Asahina:

$$\begin{array}{l} CH_3-C\!=\!\!=\!C-CH_2-CH_3 \\ CH_3-C \quad\; CH \\ \quad\quad\quad NH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3-HC\!\!-\!\!-\!\!CH-CH_2-CH_3 \\ \quad\quad OC \quad\; CO \\ \quad\quad\quad NH \end{array}$$

Ciò prova anche che l'etile è in posizione -β- nel nucleo pirrolico.

Assieme quindi al ferro ed al magnesio bisogna tener pure conto, per conoscere l'ufficio dei due gruppi pigmentati, dell'anello pirrolico, tanto più che sembra fuori dubbio, ch'esso si trovi preformato anche nei prodotti di ordine superiore, e nella stessa clorofilla ed emoglobina.

Così Willstätter [1], basandosi sul fatto che nella rodofillina [2] $C_{33}H_{34}O_4N_4Mg$ e nell'emina che sono acidi bicarbonici analoghi, il

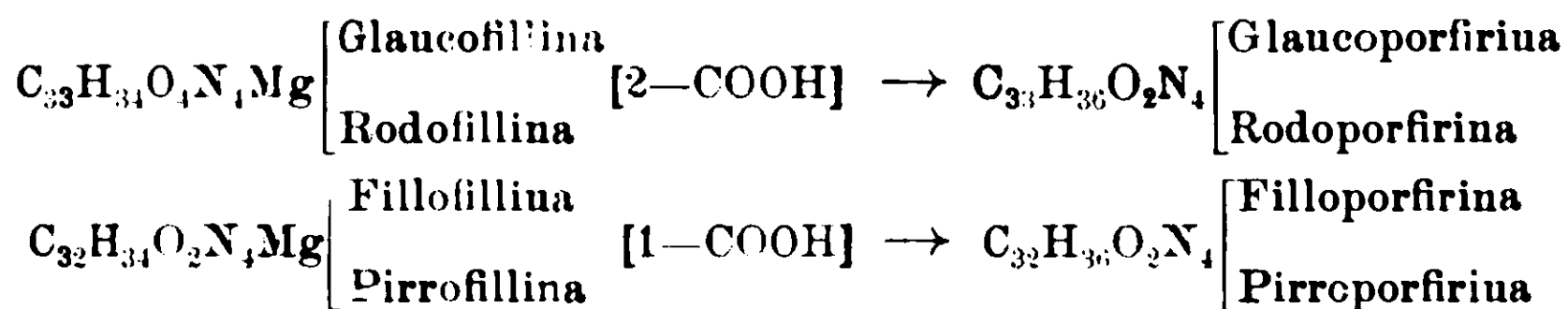
(1) Berichte. *42*, 3985 (1909). Vedi anche: Nencki e Zaleski, Z. physiol. Chem., *30*, 384 (1911); Piloty e Merzbacher, Berichte, *42*, 3253 (1909), Kustor e Fuchs, Berichte, *40*, 2021 (1907); Z. physiol. Chem., *66*, 165 (1910).

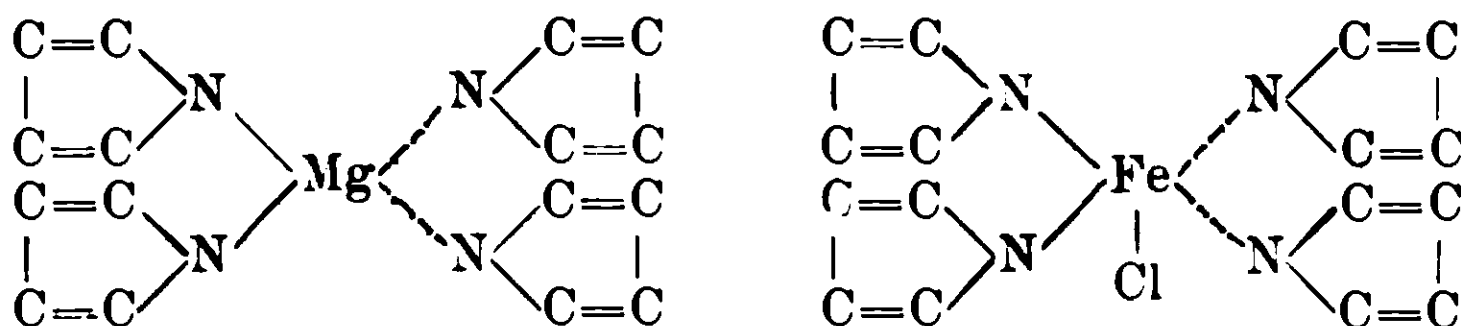
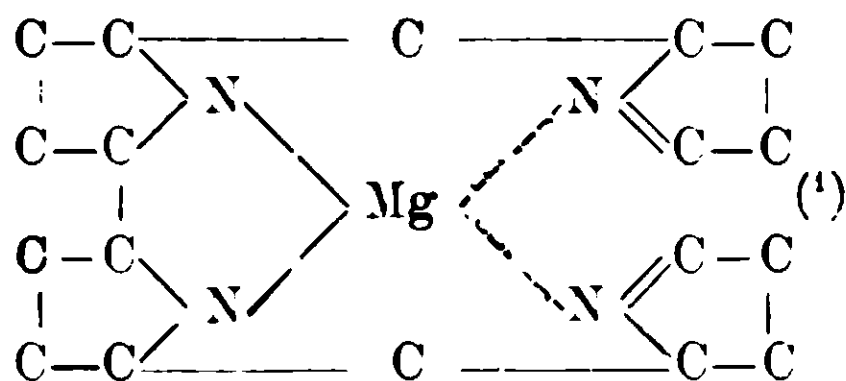
(2) Quando sulla clorofilla cristallizzata si fauno agire gli alcali deboli, si ottiene un acido tricarbonico che contiene magnesio, a cui fu dato il nome di clorofillina, e si chiamarono filline tutti gli acidi derivanti dalla clorofilla e contenenti magnesio. La clorofilla amorfa fornisce pure un acido identico nel quale un carbossile è legato ad un alcool non saturo che fu chiamato fitolo.

Riscaldando fra 100-200° in presenza di alcali, la clorofillina, si ottengono altre filline, che contengono un numero minore di carbossili. In questo modo si ottiene la glaucofillina e la rodofillina con due carbossili; la fillofitina e la pirrofillina con un solo carbossile. Se si fanno agire su queste filline gli acidi anche deboli, allora viene eliminato il magnesio e si arriva così alle porfirine della clorofilla, delle quali ho detto precedentemente sulle analogie che presentano con le porfirine ematiche.

Dalle filline citate si hanno le seguenti porfirine:

$$C_{33}H_{34}O_4N_4Mg \left[\begin{array}{l} \text{Glaucofillina} \\ \text{Rodofillina} \end{array}\right. [2-COOH] \longrightarrow C_{33}H_{36}O_2N_4 \left[\begin{array}{l} \text{Glaucoporfirina} \\ \text{Rodoporfirina} \end{array}\right.$$

$$C_{32}H_{34}O_2N_4Mg \left[\begin{array}{l} \text{Fillofillina} \\ \text{Pirrofillina} \end{array}\right. [1-COOH] \longrightarrow C_{32}H_{36}O_2N_4 \left[\begin{array}{l} \text{Filloporfirina} \\ \text{Pirroporfirina} \end{array}\right.$$

metallo non è legato ai carbossili, ammette che il gruppo =FeCl nella materia colorante del sangue ed il magnesio nella clorofilla debbono sostituire gl'idrogeni dei gruppi imidici degli anelli pirrolici, per intervento di valenze accessorie, secondo le seguenti formole:

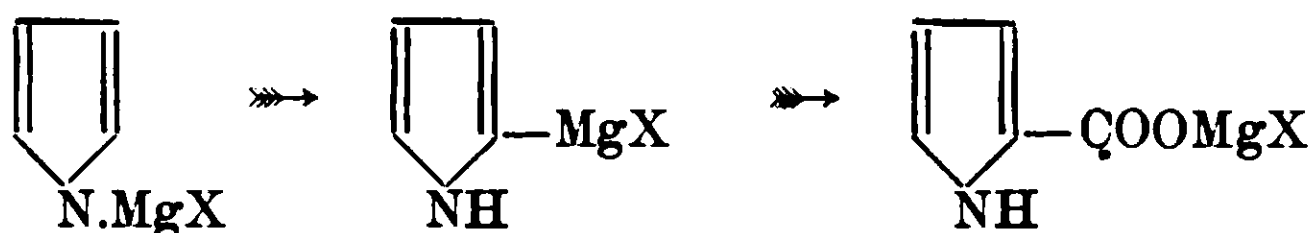
```
C=C            C=C     C=C              C=C
|   >N      N<   |     |   >N        N<   |
C=C    >Mg<    C=C     C=C    >Fe<     C=C
C=C            C=C     C=C     |       C=C
|   >N      N<   |     |   >N  Cl    N<   |
C=C            C=C     C=C              C=C
```

Siccome poi eliminandosi il magnesio dalle filline non si ha, con la rottura del complesso, scissione del nucleo nè in quattro nè in due pezzi; ma si ottengono ancora acidi monocarbossilici a 32 atomi di C, ne viene che fra i quattro residui azotati possono ammettersi per lo meno tre legami. Appoggiandosi quindi anche alle ricerche di Küster sulla formazione dell'acido ematinico, viene data la seguente rappresentazione per il centro del complesso clorofilliano, che è anche estensibile a quello dell'emina:

Più recentemente poi R. Willstätter e L. Forsen [2] hanno trovato che i prodotti di trasformazione della clorofilla esenti di magnesio, possono fissare questo elemento per azione dei magnesilcomposti. In questo modo hanno trasformato la feofitina in clorofilla a, e concludono che « la clorofilla sembra appartenere alla medesima classe di magnesilcomposti che vennero ottenuti da B. Oddo [3] per

[1] Tale schema farebbe apparire la stabilità delle combinazioni complesse del gruppo, in accordo con molti fatti noti, quale conseguenza dell'anello a cinque o a sei termini, formato con il magnesio. Vedi tuttavia più avanti lo schema che più recentemente Willstätter attribuisce all'emina e all'etiofillina.

[2] Liebig's Ann., 396, p. 180 (1913).

[3] Gazz. chim. ital. 39, I, 649 (1909) e volumi seguenti.

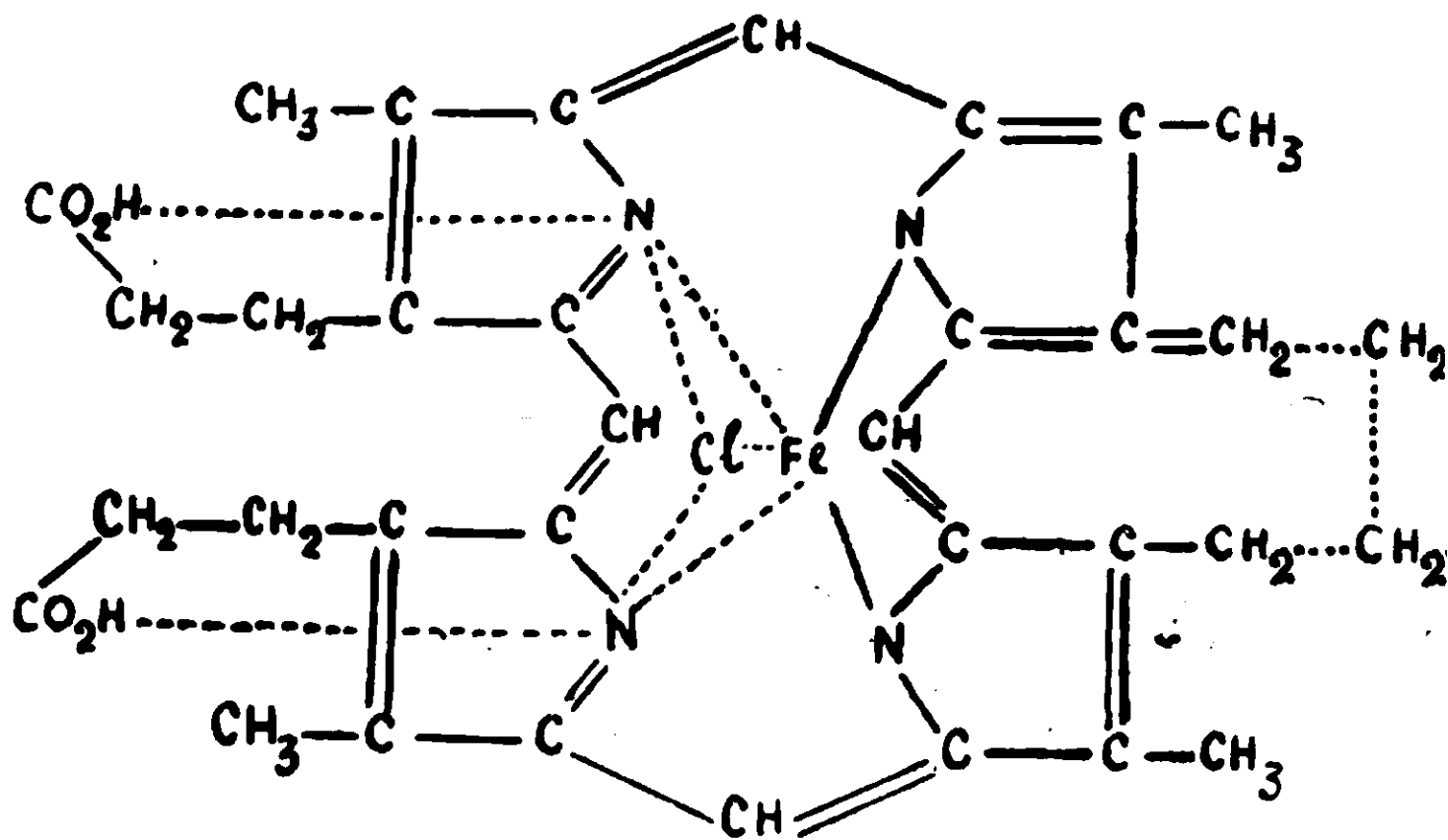
azione dell'anidride carbonica e dei cloruri acidi sul magnesilpirrolo »:

N.MgX → NH —MgX → NH —ÇOOMgX

Per cui pirrolo e magnesio devono aver parte nella fissazione e nella trasformazione dell'acido carbonico nelle piante.

D'altra parte Zaleski [1] qualche mese dopo, faceva conoscere che la mesoporfirina non fornisce dei derivati magnesiaci con i processi che conducono agli altri derivati metallici (Zn, Cu, Fe, Mn,) ma « si ottengono tali derivati applicando il metodo di B. Oddo all'etere etilico della mesoporfirina ».

Sono quindi anche in questo caso i nuclei pirrolici che entrano in giuoco, e con un meccanismo oramai noto.

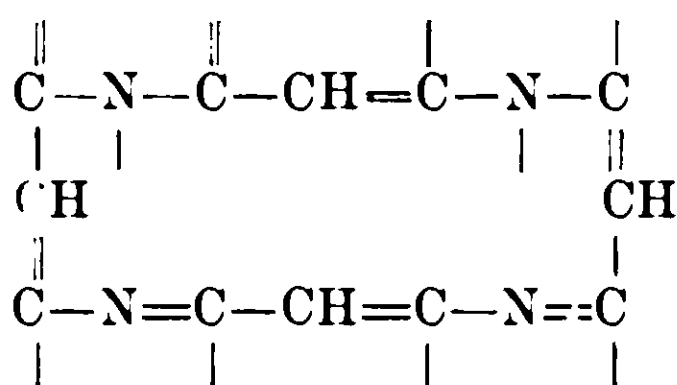
Che il pirrolo poi debba costituire effettivamente un costituente di primaria importanza, assieme al ferro ed al magnesio, nella indagine sulla funzione dei due gruppi pigmentati, non può recar meraviglia se si tien conto della mobilità non solo dei suoi idrogeni metinici, ma anche dell'idrogeno del gruppo immidico, che fa del pirrolo un composto a carattere fenolico, capace inoltre di assumere formole diverse e quindi con proprietà, ora nettamente fenoliche, ora invece tali da poter formare sali come la pirrolidina.

Nella seguente formola costituzionale dell'emina, secondo Küster [2]

[1] Berichte, 46, 1687 (1913).
[2] Zeit. physiol. Chem. 82, 463 (1912).

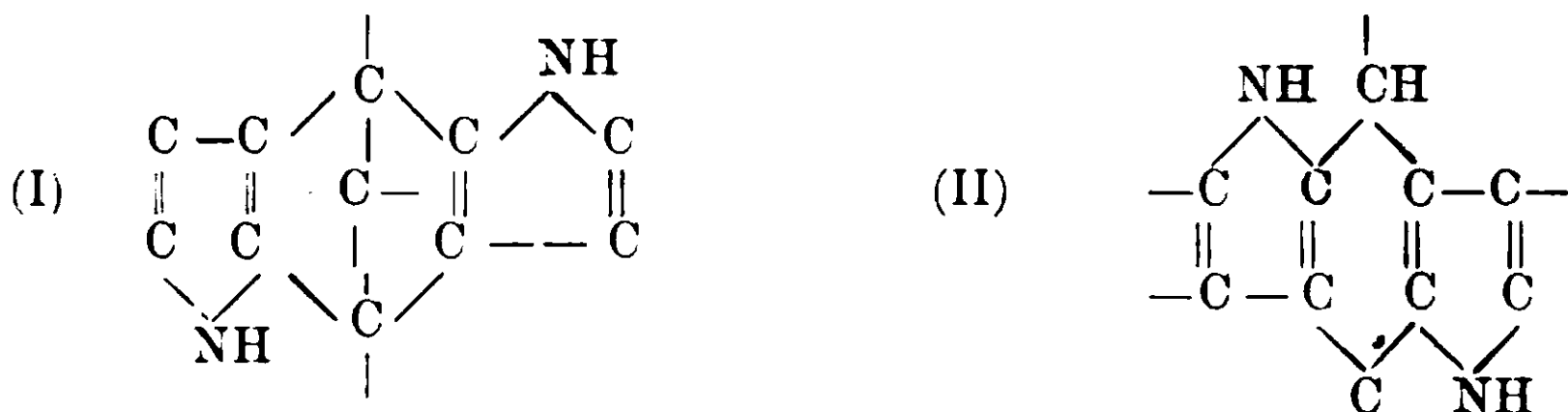
si ha infatti che dei due iminogruppi collegati col ferro, solo uno viene rappresentato come l'imino-acido di un pirrolo, mentre l'altro appare come imino-gruppo basico di un diidropirrolo.

Su questo punto però le opinioni dei diversi ricercatori sono molto diverse fra di loro [1].

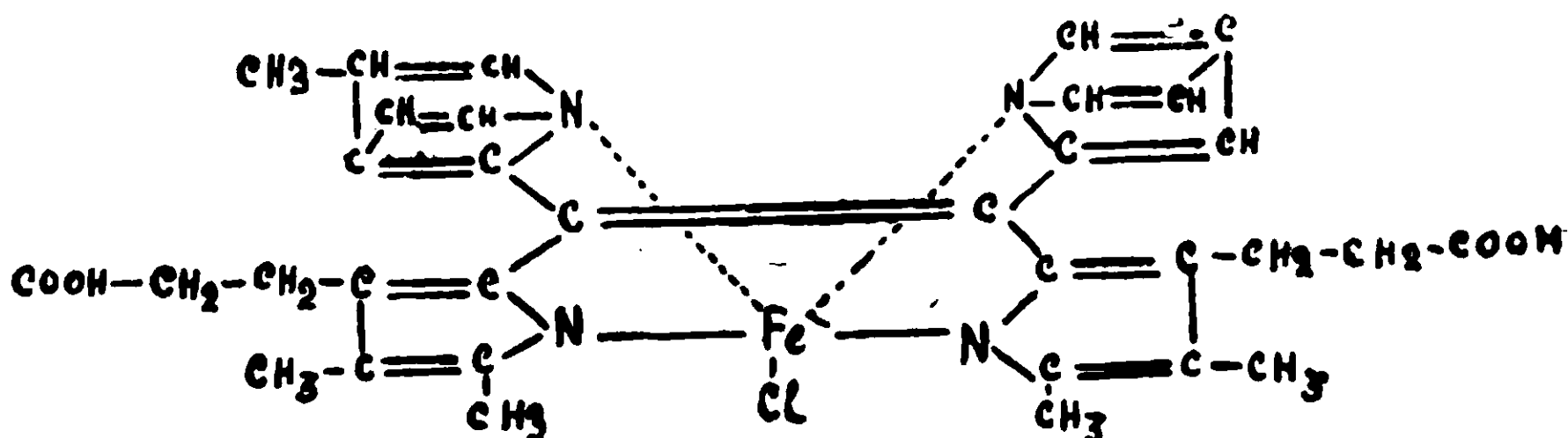
[1] Recentemente **R.** Willstätter e **M.** Fischer (Zeit. physiol. chem. *87*, **423, 1913**), mettendo anzitutto in rilievo la natura dei due iminogruppi collegati col ferro, sottoposero a critica la formola dell'emina di Kuster, specialmente per il fatto che essa suppone un complesso ciclico a sedici atomi, risultante da quattro atomi di azoto e dodici atomi di carbonio:

```
||    ||         |     |
C—N—C—CH=C—N—C
|  |             |  ||
CH                   CH
||                   |
C—N=C—CH=C—N=C
|     |      |     |
```

ciò che sembra poco verosimile.

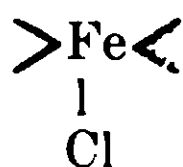
Secondo Piloty e Dormann invece (Liebig's Ann. *388*, **313. 1912**) l'emina risulterebbe di due sistemi condensati a sei ed a cinque atomi:

```
            |                               |
            C      NH                    NH CH
     C —C ⁄ | \C ⁄ \C                  ⁄ \ ⁄ \
(I)  ||  ||  C— ||    ||      (II)   —C  C  C—C—
     C  C   |  C —— C                 ||  ||  ||  ||
      \ ⁄  \ C ⁄                     —C — C  C  C
       NH     |                           \ ⁄ \ ⁄
                                           C  NH
```

Quosta supposizione sarebbe possibile, solo ammettendo che gli anelli del ciclopentano e del cicloesano possano rompersi facilmente nella riduzione; inoltre essa non spiega come possa formarsi l'acido ematinico nell'ossidazione, acido che contiene un residuo propionico.

Secondo **Willstätter** quindi, premettendo che gli schemi sudetti hanno preso origine solo dalla difficoltà di esprimere la concatenazione dei pirroli a formare una molecola così povera d'idrogeno, l'emina potrebbe rappresentarsi con lo schema seguente:

```
CH3—CH═══CH                          CH═══C
    |  CH═CH—N.                      ⁄     |
    C═══C ⁄    .                  N—CH═══CH
         \C ═══════════════ C    .  \C═══CH
         ⁄          .     .     \
COOH—CH2—CH2—C═══C       .      C═══C—CH2—CH2—COOH
         |    >N ——— Fe ——— N     |
    CH3—C═══C          |       \C═══C—CH3
         CH3           Cl       CH3
```

nel quale è da notare principalmente la riunione dei quattro pirroli mediante

A me pare che sia già il caso, basandoci sulle conoscenze e ipotesi che si hanno del composto pigmentato, di tentare di stabilire, in molecole più semplici, quali siano i rapporti di combinazione e di affinità fra pirrolo e ferro, per potere poi da essi avere un criterio sulla risoluzione anche delle prime trasformazioni del complicato pigmento. Potere fissare così, per es., se la coppia ferro-pirrolo è capace di dare composti labili dell'ossigeno e di quale natura, sarebbe la risoluzione del meccanismo di ossidazione che si compie nell'emoglobina, dalla quale, in presenza di ossigeno, deriva direttamente l'ematina e quindi non contiene il gruppo cloroferrico:

$$>Fe< \atop {|\atop Cl}$$

che è proprio dell'emina.

In proposito ricordo che secondo Küster [1] si avrebbero i seguenti rapporti di stato del ferro nella costituzione dei prodotti superiori della sostanza colorante del sangue:

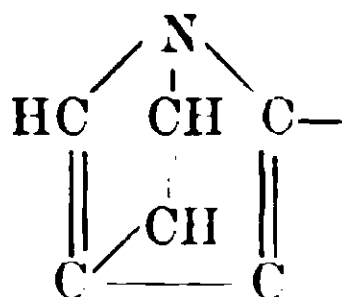
Emoglobina = Globina + Emocromogeno [2]: $>Fe<$

Ossiemoglobina = Globina + Perossido di emocromogeno: $>Fe<{O \atop {| \atop O}}$

Metemoglobina = Globina + Ematina: $>Fe-OH$

Nell'emoglobina ridotta cioè e nell'emocromogeno, il ferro sarebbe bivalente e quindi facilmente ossidabile: nell'ossiemoglobina

due atomi di carbonio quaternario ed inoltre lo schema dei due pirroli non salificabili:

```
        N
      / | \
   HC  CH  C—
   ||   :  ||
   ||  /CH ||
   C /——— C
```

che mentre trova analogia in quello di alcuni alcaloidi, spiega per la presenza del residuo vinilico, come l'emina possa addizionare due molecole d'idracido.

(1) Berichte *43*, 370 (1910); Zeit. physiol. Ch. *66*, 165 (1910).

(2) Ricordo che l'emocromogeno si ottiene dall'emoglobina quando la si tratta con idrato potassico, in assenza di ossigeno, o con alcool, acido per H_2SO_4, e pure in assenza di ossigeno. Si ottiene così una soluzione rosso viva, che in presenza dell'aria si trasforma in definitiva in ematina.

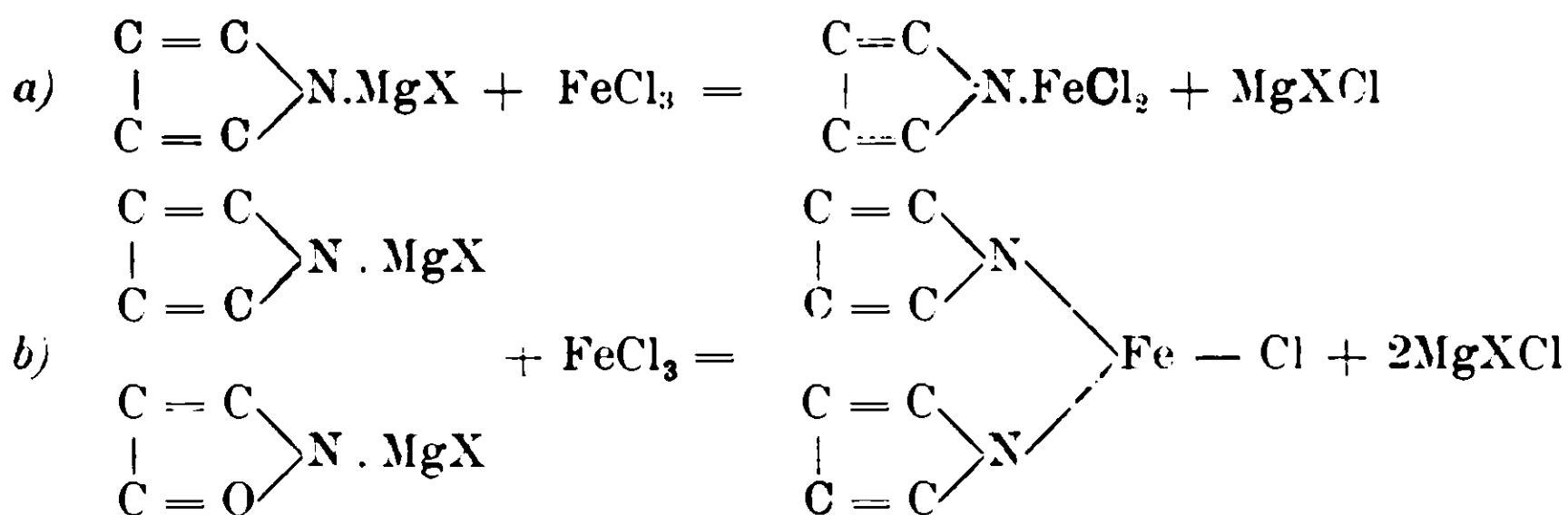
si avrebbe un perossido labile e nella metemoglobina infine si avrebbe del ferro trivalente, ciò che spiegherebbe la stabilità di questo prodotto d'ossidazione dell'emoglobina.

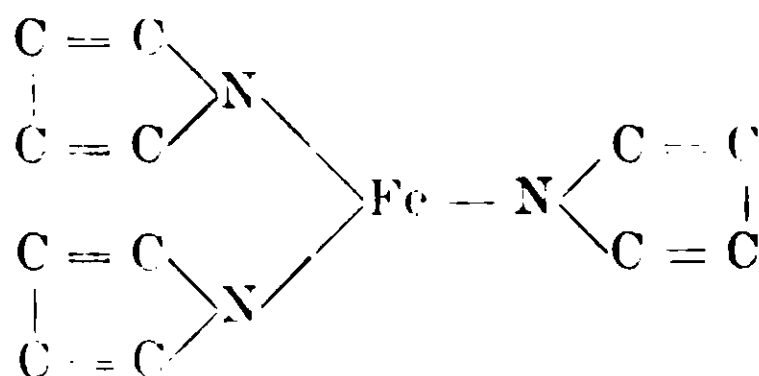
A questi concetti principali altre questioni potrebbero connettersi, ed io mi limiterò ad accennare ancora alla proprietà dell'emocromogeno di fissare l'anidride carbonica, a quella dell'emoglobina di fissare l'ossido di carbonio e l'ossido di azoto, ed infine all'indebolimento che subisce il ferro quando si preparano i sali di ematina, o quando si addizionano due molecole d'idracido nella molecola dell'emina, fatto quest'ultimo riscontrato ultimamente da Willstätter e M. Fischer (1).

Il lavoro sperimentale da me intrapreso ha di mira di trovare un metodo d'introduzione dei ferro nel pirrolo, ed a questo scopo mi sono rivolto finora allo stesso magnesilpirrolo, che così ottimi risultati mi ha fornito in vie diverse.

Facendo agire il cloruro ferrico sublimato sul magnesilpirrolo si sarebbero dovute svolgere le reazioni espresse dall'equazioni seguenti:

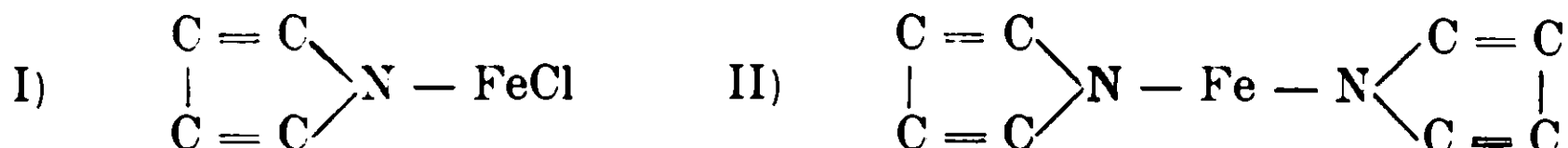
$$a)\quad \begin{array}{l} C = C\diagdown \\ | \qquad\ \ \rangle N.MgX \\ C = C\diagup \end{array} + FeCl_3 = \begin{array}{l} C = C\diagdown \\ | \qquad\ \ \rangle N.FeCl_2 \\ C = C\diagup \end{array} + MgXCl$$

$$b)\quad \begin{array}{l} C = C\diagdown \\ | \qquad\ \ \rangle N.MgX \\ C = C\diagup \\ \\ C = C\diagdown \\ | \qquad\ \ \rangle N.MgX \\ C = O\diagup \end{array} + FeCl_3 = \begin{array}{l} C = C\diagdown \\ | \qquad\ \ \rangle N\diagdown \\ C = C\diagup \qquad\ \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\ \rangle Fe - Cl \\ C = C\diagdown \qquad\ \diagup \\ | \qquad\ \ \rangle N\diagup \\ C = C\diagup \end{array} + 2MgXCl$$

cioè con relativa formazione di monopirrolo e dipirrolo cloroferrico, o di ferro-tripirrolo, usando rapporti stechiometrici corrispondenti ad una molecola di $FeCl_3$ per tre molecole di magnesilpirrolo:

$$\begin{array}{l} C = C\diagdown \\ | \qquad\ \ \rangle N\diagdown \\ C = C\diagup \qquad\ \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\ \rangle Fe - N \begin{array}{l} \diagup C = C \\ \qquad\quad\ | \\ \diagdown C = C \end{array} \\ C = C\diagdown \qquad\ \diagup \\ | \qquad\ \ \rangle N\diagup \\ C = C\diagup \end{array}$$

Analogamente, sostituendo al cloruro ferrico il sale ferroso, si

(1) L. [illegible]

sarebbe dovuto ottenere o un monopirrolo-cloroferroso (I) o un ferrodipirrolo (II):

$$\text{I)}\quad \begin{matrix} C = C \\ | \\ C = C \end{matrix} \!\!>\! N - FeCl \qquad \text{II)}\quad \begin{matrix} C = C \\ | \\ C = C \end{matrix} \!\!>\! N - Fe - N \!<\!\! \begin{matrix} C = C \\ | \\ C = C \end{matrix}$$

tipi di combinazione cioè di ferro bi-e trivalente, nei quali, per ora, ammetto che la sostituzione del metallo nel nucleo pirrolico avvenga per opera degli idrogeni imidici, corrispondentemente a quanto si ammette schematicamente per i prodotti superiori della materia colorante del sangue (1).

Ho creduto però necessario anzitutto di fissare se la possibilità di ottenere dei ferro-pirroli risiedesse unicamente nelle note proprietà fenoliche del pirrolo, ovvero fosse possibile, (seguendo sempre lo stesso metodo di preparazione) di arrivare anche a dei ferrocomposti organici con gruppi però alchilici o arilici.

Ed in questo senso, ho ottenuto dei risultati non privi d'interesse, per il fatto che mettono appunto in rilievo una proprietà che si potrebbe dire peculiare dell'anello pirrolico.

Facendo agire il cloruro ferrico anzitutto su un magnesilcomposto a radicale grasso, ho notato che non si riesce a fissare al ferro alcun residuo alchilico.

Il cloruro ferrico agisce invece in questo caso più specialmente da clorurante, per cui si ha in definitiva la trasformazione di un iodio o bromo-alchile in cloro-alchile secondo la seguente reazione:

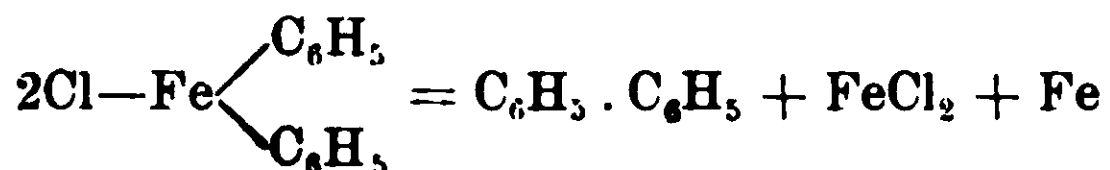
a) $R . Br + Mg = R . MgBr$

b) $R . MgBr + Fe_2Cl_6 = R . Cl + 2FeCl_2 + MgBrCl$

Ho operato finora col magnesilctano, C_2H_5MgBr ed ho ottenuto cloruro di etile, che ho potuto separare sotto forma di gas e condensarlo successivamente in un palloncino immerso in ghiaccio, arrivando in questo modo a riconoscerlo oltre che per il suo p. di eb. (12°,5) anche per il suo contenuto di cloro.

(1) La questione di attacco del metallo merita di essere chiarita sia per il ferro nella materia colorante del sangue, che per il magnesio nella clorofilla. Da quanto ho esposto precedentemente si potrebbe anzi dedurre che l'idrogeno imidico del pirrolo in questi complessi rimanga libero, ovvero che la sua estrema mobilità, in unione a quella degli idrogeni metinici, contribuisca col ferro da una parte e col magnesio dall'altra all'ufficio di fissazione e di trasformazione dei due pigmenti.

Con i magnesiaci a radicale aromatico o grasso-aromatico, come il bromuro di magnesio-fenile C_6H_5MgBr ed il bromuro di magnesio-benzile $C_6H_5 . CH_2MgBr$, non si ottiene egualmente l'attacco, ma ciò tuttavia pare che avvenga soltanto in ultima analisi, ottenendosi gl'idrocarburi corrispondenti all'unione dei due residui arilici, fatto che può spiegarsi ammettendo la formazione temporanea del composto organico cloroferrico:

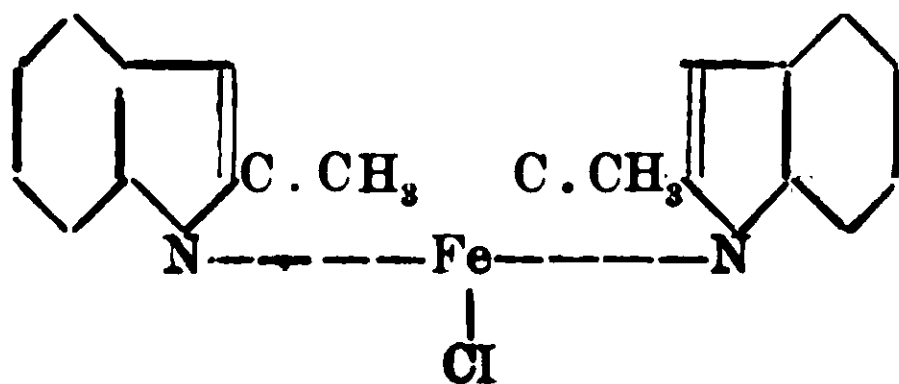
$$2Cl-Fe\begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_5 . C_6H_5 + FeCl_2 + Fe$$

Partendo da gr. 9,2 di C_6H_5MgBr e da gr. 4 di $FeCl_3$ sono arrivato a gr. 3,5 di un prodotto che cristallizzato dall'alcool fuse a 71°, che è il punto di fus. del difenile: $C_6H_5 . C_6H_5$; e da gr. 9,7 di $C_6H_5CH_2 . MgBr$ e gr. 4 di $FeCl_3$ ottenni gr. 3,7 di prodotto, che purificato dall'alcool si presentò in aghi lucenti a p. di fus. 52°, corrispondente a quello del dibenzile, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$. In tutti e due i casi cioè con rendimenti molto vicini ai teorici.

Passando invece ai derivati a nuclei pirrolici (ed ho scelto finora l'α-metilindolo, trattandosi di avere per le prime esperienze una sostanza meno difficilmente maneggiabile), allora l'attacco dei nuclei eterociclici al ferro si manifesta più stabile.

Sono infatti riuscito ad isolare un prodotto che sottoposto all'analisi, pur non avendo potuto avere dei caratteri rigorosi di purezza, ha dato numeri che si avvicinano per quelli richiesti dalla formola seguente:

C . CH_3 C . CH_3

N————Fe————N

Cl

cioè di un fenometilpirrolo-cloroferrico.

È un composto solido colorato in giallo, che può perdere il cloro. Dà, oltre alle reazioni del ferro e del cloro, anche quelle dei prodotti indolici. Non ha un punto netto nè di fusione, nè di decomposizione. Riscaldato in tubetto aperto incomincia ad annerirsi e a contrarsi di volume intorno a 130°, e a 280° non è ancora fuso ma è evidentemente decomposto.

Di esso tornerò ad occuparmi estesamente, mentre altri pirroli

verranno studiati, e ciò spero di fare nel venturo anno scolastico, pago per ora di avere potuto delineare brevemente l'interesse che possono presentare simili ricerche sintetiche in mezzo al dedalo dei complicati e spesso discordi lavori analitici, eseguiti, certamente, sulle più importanti sostanze complesse degli organismi animali e vegetali quali sono l'emoglobina e la clorofilla.

Pavia — Istituto di chimica generale della R. Università, Agosto 1914.

Responsabile **Emanuele Paternò**.

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Equilibri nei sistemi quaternari.
X. Le miscele quaternarie con due strati liquidi e le leghe quaternarie di nichel-rame-oro-argento.

Memoria di N. PARRAVANO.

La discussione svolta in precedenza sugli equilibri nei sistemi quaternari riguarda i fenomeni di cristallizzazione nei sistemi in cui si ha separazione dei componenti puri, o di cristalli misti binari, ternari e quaternari, sempre da liquidi omogenei [1].

E' però ben frequente il caso di liquidi solo parzialmente fra loro miscibili, e quindi a completare — almeno nelle sue linee generali — la trattazione dei fenomeni di solidificazione nei miscugli quaternari, occorre considerare quali variazioni apporti nei fenoméni di solidificazione la presenza di due strati liquidi.

In questa memoria sono contenute considerazioni teoriche e ricerche sperimentali sui sistemi quaternari con miscibilità parziale allo stato liquido. In una prima parte, teorica, è discusso l'andamento della solidificazione in miscugli quaternari con due strati liquidi, e in una seconda, sperimentale, sono studiate le leghe quaternarie di Ni-Cu-Au-Ag che presentano appunto la caratteristica di parziale miscibilità liquida.

I.

Le miscele quaternarie con due strati liquidi.

Discutere tutti i tipi di sistemi quaternari che si potrebbero derivare ammettendo sulle faccie del tetraedro tutte le combinazioni di diagrammi ternari con lacuna liquida, non è cosa fattibile per l'estensione esagerata che assumerebbe la discussione. Però, uno svolgimento cosi ampio non è neppure necessario, perchè. ad illustrare le caratteristiche nuove che qui intervengono, basta dedurre alcuni principi generali, i quali, assieme agli altri stabiliti in precedenza, danno la maniera di dedurre, a chi ne abbia interesse, i fenomeni che sono da aspettarsi negli innumerevoli casi possibili.

Questi principi generali si potrebbero derivare senza riferimento a schemi specifici, ma l'esposizione sarebbe allora troppo arida. Pre-

[1] Gazz. Chim. it., *41*, II, 697 (1911); id. *42*, I, 113, 333, 680; II, 305, 589 (1912); id. *43*, I, 454, 469, 594.

ferisco perciò, come è fatto nei lavori precedenti, fondare la deduzione sull'esame di schemi determinati, convinto che essa debba così riuscire più accessibile al lettore.

Studierò successivamente sei tipi di sistemi quaternari:

1° la lacuna liquida è tutta compresa in uno spazio di separazione primaria, ed i solidi possibili sono i componenti puri;

2° la superficie che limita la lacuna taglia una superficie di separazione secondaria, ed i solidi possibili sono i soli componenti puri;

3° la superficie che limita la lacuna taglia una curva di separazione terziaria ed i solidi possibili sono i soli componenti puri;

4° lo spazio di lacuna è tutto compreso in uno spazio di separazione primaria, e fra i solidi possibili si hanno cristalli misti binari;

5° lo spazio di lacuna è tutto compreso in uno spazio di separazione primaria, e fra i solidi possibili si hanno cristalli misti ternari;

6° lo spazio di lacuna è tutto compreso in uno spazio di separazione primaria, e fra i solidi possibili si hanno cristalli misti quaternari.

Tipo 1.

Nella fig. 1 è supposto che i quattro componenti A, B, C, D, non formino nè composti nè cristalli misti, e che essi siano a due a due miscibili fra loro allo stato liquido, tranne A e B i quali presentano una lacuna di miscibilità.

La presenza di questa lacuna liquida di miscibilità nella serie A B porta con sè che anche in una parte dei miscugli A B D e dei miscugli A B C si abbia parziale miscibilità allo stato liquido, ed infine che lo stesso si verifichi per i miscugli quaternari A B C D. La zona di miscibilità liquida parziale è limitata nell'interno del tetraedro dalla superficie $\alpha\alpha_2\alpha_1\alpha_3\alpha$: i miscugli compresi dentro di essa sono allo stato liquido, costituiti di due strati; tutti gli altri ad essa esterni risultano di un liquido omogeneo.

Questo campo di non miscibilità è qui limitato al solo spazio di separazione primaria di B; perciò la maniera di solidificare dei miscugli degli spazi di separazione primaria di A, C, D è la stessa in pre-

cedenza descritta, e fenomeni nuovi intervengono solo nei miscugli dello spazio di separazione primaria di B.

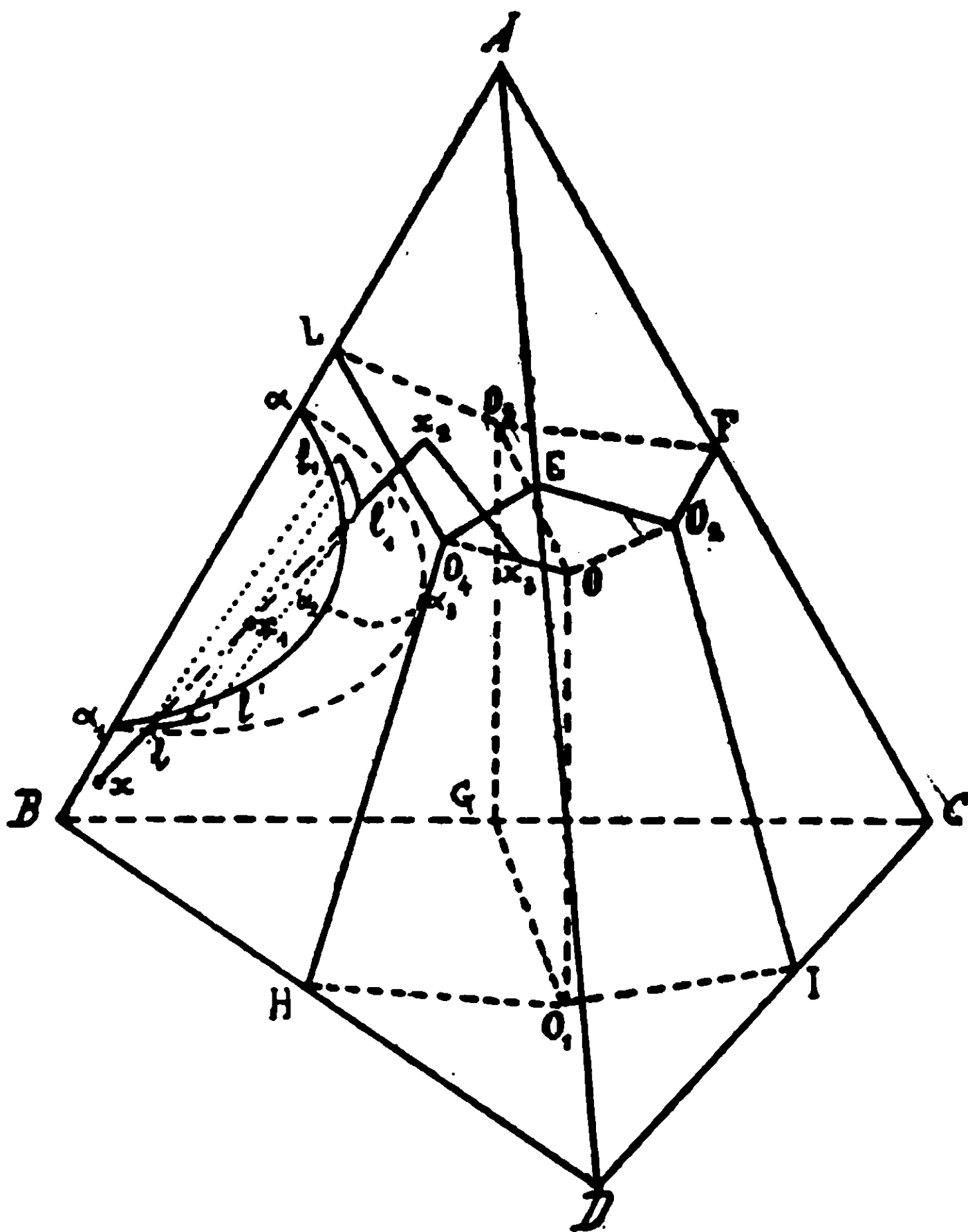



Fig. 1.

In un sistema binario, due liquidi ed un solido coesistenti formano un sistema di varianza zero, cioè i due liquidi ed il solido possono coesistere solo ad una determinata temperatura e le composizioni delle tre fasi hanno valori nettamente definiti; una variazione di temperatura — ad es. un abbassamento, se studiamo la legge di raffreddamento di un tal sistema — è solo possibile dopo che, per reazioni verificantisi fra le tre fasi, una di esse scompare. Allora l'equilibrio del sistema diventa monovariante e la temperatura può variare.

In un sistema ternario invece, due liquidi ed un solido coesistenti rappresentano un sistema di varianza uno, esiste cioè tutta un

serie di temperature alle quali il sistema rimane costituito di due liquidi e un solido in equilibrio: ad ognuna di esse però corrispondono composizioni determinate delle tre fasi in equilibrio.

In un sistema quaternario infine, due liquidi ed un solido coesistenti formano un sistema bivariante, cioè ad ogni temperatura, a cui si può avere coesistenza di due liquidi e un solido, corrisponde una serie di sistemi due liquidi — un solido che a quella temperatura possono esistere in equilibrio fra loro, caratterizzati dalla composizione diversa dei liquidi in equilibrio (1). Nel caso nostro perciò, per definire lo stato del sistema, abbiamo bisogno di conoscere, oltre la temperatura, anche la composizione di uno dei liquidi coesistenti: una volta stabilita questa, la composizione dell'altro liquido resta senz'altro determinata, ed essa è quella del liquido coniugato.

Nello spazio di lacuna liquida, esistono perciò superficie, che potremo chiamare di coniugazione, le quali individuano le due serie di liquidi coniugati che, a una data temperatura, possono coesistere col solido B. Queste superficie di coniugazione sono costituite dall'insieme delle rette di coniugazione che, per ogni temperatura, determinano, colla loro intersezione sulla superficie di lacuna, le composizioni dei liquidi coniugati.

Un miscuglio interno alla superficie di lacuna, a temperatura non di troppo superiore al punto di solidificazione, è costituito di due liquidi di composizione diversa. Abbassando la temperatura, a un certo momento incomincia a separarsi il solido B. e il sistema viene così ad essere costituito di tre fasi: un solido, B, e due liquidi.

Se B si separa da un liquido omogeneo il cammino di solidificazione è dato da una retta che esce da B, e passa per il punto rappresentante la composizione del miscuglio originario: l'estremo di questa retta che va prolungandosi dà le composizioni che il liquido successivamente assume col procedere della solidificazione. L'essere ora, nel nostro caso, il liquido scisso in due strati, nulla modifica sostanzialmente: i cammini di solidificazione dei miscugli interni alla superficie di lacuna vengono ad essere costituiti anche ora da rette uscenti da B, e passanti per i punti rappresentanti le composizioni originarie dei miscugli. Gli estremi di liquido di queste rette nel-

(1) Schreinemakers, Zeit. Phys. Ch. *59*, 649 (1907); Fontein, id. id. *73*, 212 (1910).

l'interno della lacuna non rappresentano però le composizioni dei liquidi in equilibrio: essi estremi si vanno ora successivamente adagiando sopra rette di coniugazione delle successive superficie isoterme di coniugazione interne allo spazio di lacuna, e le composizioni dei liquidi in equilibrio sono perciò individuate dalle intersezioni di esse rette con la superficie di lacuna.

Il cammino di solidificazione viene quindi ad essere simile a quello del caso in cui si ha un solo liquido omogeneo; l'unica differenza è che l'estremo di liquido del cammino non rappresenta una unica fase, ma la composizione complessiva dei due liquidi coesistenti.

Col procedere della solidificazione la composizione totale del liquido si sposta in linea retta allontanandosi da B fino a che il punto rappresentativo del liquido perviene sulla superficie di lacuna: qui uno dei due strati sparisce, e la parte liquida del miscuglio solidificante viene ad essere costituita di una sola fase.

Dall'inizio della solidificazione, il punto rappresentante le composizioni successive che complessivamente assume il liquido solidificante ha dunque percorso fin qui un segmento di retta, mentre invece le composizioni effettive dei due strati liquidi son venute variando sulla superficie di lacuna: il segmento di retta rappresenta perciò un tratto di cammino *ideale* di cristallizzazione.

Giunta la composizione del liquido sopra un punto della superficie di lacuna, la solidificazione continua nella maniera già nota: si separa B e il punto rappresentativo del liquido si muove sulla congiungente B con la composizione originaria del miscuglio verso la superficie di separazione secondaria.

Un miscuglio interno alla superficie di lacuna solidifica perciò in due tempi: in un primo esso percorre un cammino ideale nell'interno dello spazio di lacuna dato dal segmento di retta uscente da B compreso fra il punto che rappresenta la composizione del miscuglio originario e l'iutersezione di questa retta colla superficie di lacuna, e durante questo primo periodo le composizioni dei due strati liquidi in equilibrio variano sulla superficie di lacuna; in un secondo tempo il cammino di solidificazione è lo stesso che per qualunque altro miscuglio degli spazi di separazione primaria di A, C, D.

Un miscuglio esterno alla superficie di lacuna, e quindi costituito allo stato liquido di una unica fase, può, a seconda della sua posizione nel tetraedro, venire ad essere costituito da due strati liquidi

durante la solidificazione. Si comportano a questo modo i miscugli compresi fra la superficie di lacuna e la falda conica di vertice B, e tangente alla superficie di lacuna. Questi miscugli hanno infatti cammini di cristallizzazione che, uscendo da B, penetrano, per così dire, nello spazio di lacuna, e lo attraversano in linea retta. Essi perciò incominciano a cristallizzare percorrendo un primo tratto di cammino reale; continuano a solidificare percorrendo un tratto di cammino ideale nell'interno dello spazio di lacuna, mentre i due liquidi variano di composizione sulla superficie di lacuna, e proseguono infine a solidificare percorrendo di nuovo tratti di cammino reale al di fuori dello spazio di lacuna.

Tutti gli altri miscugli dello spazio di separazione primaria di B solidificano nella maniera nota.

Nella fig. 1 è disegnato il cammino di cristallizzazione di un miscuglio x: da x ad 1 il cammino è reale; da 1 a l'_1 è ideale, cioè il segmento 1 l'_1 dà le composizioni complessive dei liquidi coniugati delle due serie 1 l' e l_1 l'_1 (le tratteggiate fra l_1 l'_1 e 1 l' rappresentano le rette di coniugazione); infine da l'_1 a x_2 il cammino torna ad essere reale.

Esaminiamo ora uno schema tetraedrico diverso, ma dello stesso tipo 1, per vedere come si fa a delimitare gli spazi caratterizzati da un dato comportamento dei miscugli che vi sono compresi, e a stabilire l'estensione della lacuna liquida.

In fig. 2 è fatto il caso che non uno, ma due sistemi binari presentino una lacuna di miscibilità allo stato liquido, e cioè AB e BD. Sono così tre i sistemi ternari che vengono ad essere interessati dalla lacuna liquida, ABC, BCD, ABD. Quest'ultimo anzi sarà interessato dalle due lacune, quella che parte da AB e quella che parte da BD: esse due lacune, nel triangolo ABD, possono essere chiuse su sè stesse e presentare ciascuna un punto limite, oppure possono continuarsi l'una nell'altra. Questo è appunto il caso della fig. 2. I miscugli ternari ABD miscibili allo stato liquido sono perciò divisi in due campi dalla zona di parziale miscibilità liquida.

Nell'interno del tetraedro lo spazio di lacuna assumerà ora la forma indicata nella figura; esso è immaginato tutto compreso nello spazio di separazione primaria di B.

Questa forma speciale di lacuna, diversa dalla precedente, non modifica però in nulla le considerazioni avanti esposte. Infatti. anche qui si hanno tre specie di miscugli: quelli compresi nello spazio di

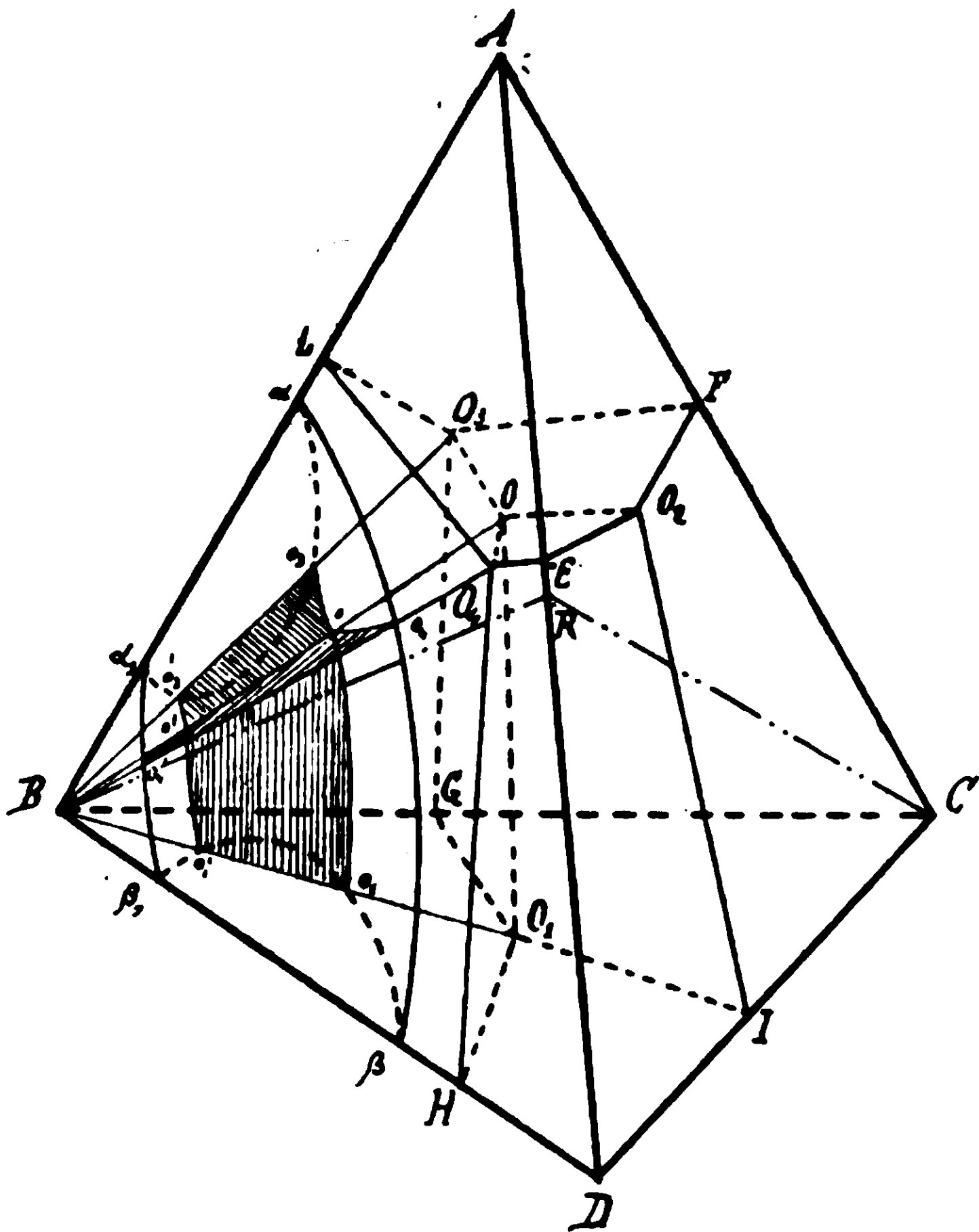



FIG. 2

lacuna, che solidificano seguendo un tratto ideale di cammino di solidificazione e poi uno reale; quelli al di fuori dello spazio di lacuna, ma contenuti fra la superficie di lacuna e la falda conica di vertice B e tangente alla superficie di lacuna; quelli infine esterni al 1° e 2° spazio e che cristallizzano nella maniera solita.

Nello spazio di separazione primaria di B. dove esiste la lacuna, dopo la separazione primaria di B si possono avere le secondarie di B + A, B + C, B + D. Quando manca la lacuna liquida sappiamo che gli spazi di separazione secondaria sono limitati dalle falde coniche

che hanno per vertici i due componenti che si separano secondariamente e per direttrici le curve univarianti che limitano la relativa superficie secondaria. Ora, la presenza della lacuna liquida non modifica affatto queste conclusioni, perchè, come si è visto nel caso precedente, la direzione del cammino di solidificazione, quando vengono a sparire i due strati liquidi, viene ad essere precisamente la stessa che se il liquido non fosse mai stato costituito di due strati. Gli spazi di separazione secondaria saranno perciò anche nel nostro caso: per A + B, AO_3OO_4B, per B + C, BO_3OO_1C, per B + D, BO_4OO_1D, e, nell'interno della lacuna, i miscugli contenuti in $\beta\beta_1 o'_4 o_4 o o' o'_1 o_1$ arriveranno sulla superficie secondaria di B + D, quelli contenuti in $o_3 o'_3 o' o'_4 o_4 o_3$ arriveranno sulla superficie secondaria di B + A, e tutti gli altri sulla superficie secondaria di B + C.

In fig. 2 sono disegnati i lembi delle dette falde coniche nell'interno dello spazio di lacuna.

Vediamo ora come, a mezzo di sezioni piane, sia possibile stabilire — oltre alle solite caratteristiche di un sistema quaternario con semplice eutettico — anche la nuova caratteristica che qui compare, e cioè il contorno della lacuna di miscibilità liquida.

In fig. 3 sono disegnate le intersezioni di un piano sezione BCR con le varie superficie, falde coniche e piramidi caratteristiche dell'interno del tetraedro. La posizione di esso piano BCR nel tetraedro si deduce dalla fig. 2.

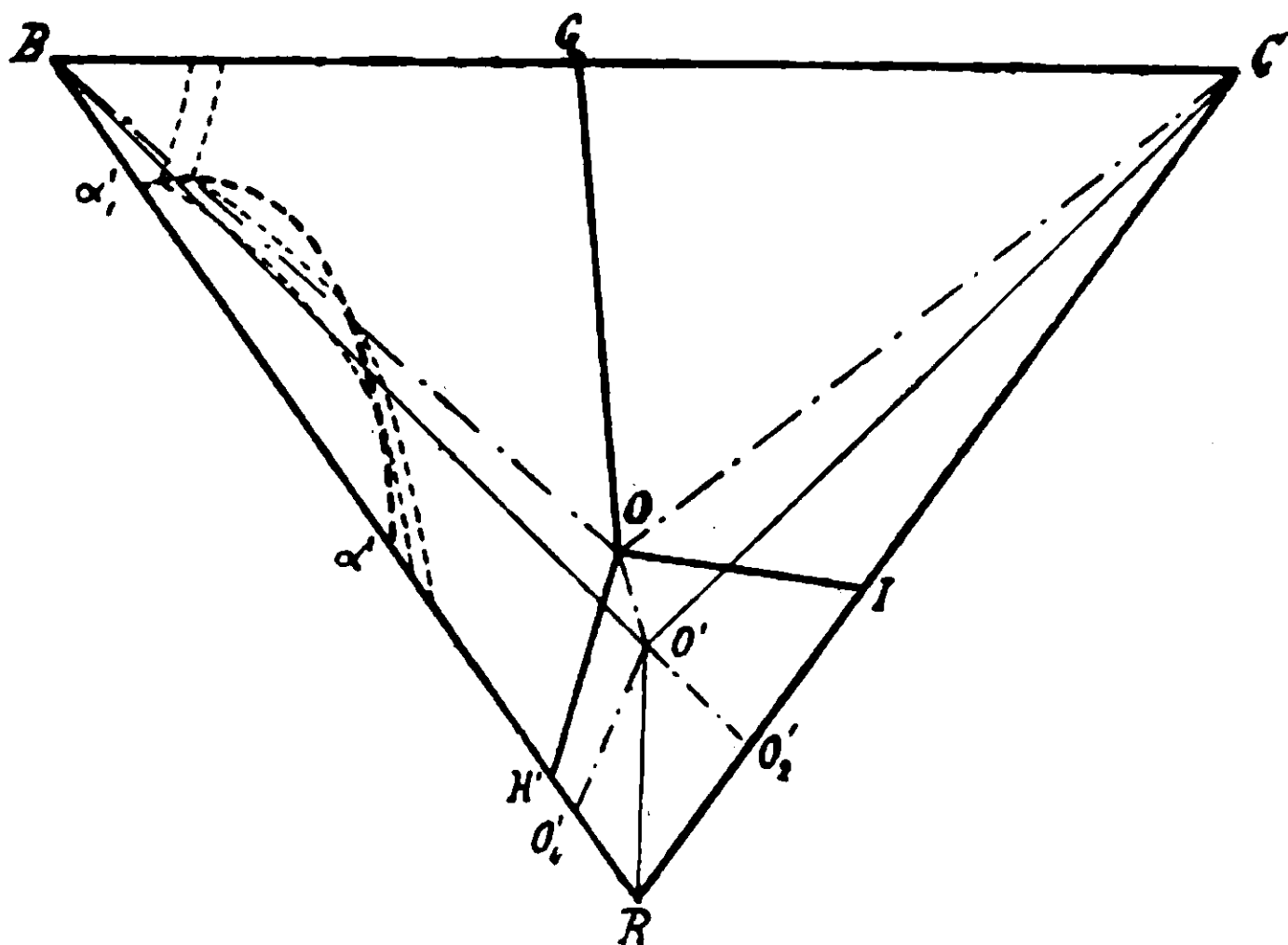



FIG. 3.

Il significato delle varie linee è facile stabilirlo: GO, OH', OI' sono le intersezioni con le superficie secondarie O_3OO_1G, O_4OO_1H, O_2OO_1I; BO è l'intersezione con la falda conica BOO_1, CO con COO_1, O'_4O' con DO_4O, O'_2O' con DO_2O, O'O con DOO_1; ed infine BO', CO' e RO' sono le intersezioni con le faccie delle piramidi di separazione terziaria.

Il nostro piano sezione taglia però anche la superficie di lacuna, di cui è segnata a tratto grosso l'intersezione. Questa si può stabilire nella maniera seguente.

In un sistema binario la lacuna liquida si riconosce dalla costanza della temperatura iniziale di solidificazione nell'intervallo di miscibilità, cioè da un tratto orizzontale sulla curva di fusione nel diagramma temperature-concentrazioni. In un ternario, in corrispondenza della lacuna liquida, le isoterme sono le rette di coniugazione, e la superficie iniziale di solidificazione presenta perciò un andamento pianeggiante in corrispondenza di essa: il contorno della lacuna si deriva dal limite di questa zona pianeggiante [1]. Cosa è a prevedersi che succeda in un quaternario?

Per stabilirlo bisogna farsi un'idea esatta di quel che possono essere le superficie isoterme di coniugazione nell'interno della lacuna.

In fig. 4 è riprodotta in grande una parte dello spazio di separazione primaria di B con la lacuna liquida come è in fig. 2.

In essa, dd_1 è una retta di coniugazione — un tratto di isoterma — sulla lacuna liquida del triangolo ABC. e cc_1 un'altra simile, corrispondente alla stessa temperatura, sulla lacuna liquida del triangolo ABD. Lo stesso significato hanno rispettivamente bb_1 e aa_1, e mm_1, ee_1, oo_1. Queste rette di coniugazione sono fra loro raccordate nell'interno del tetraedro dalle superficie rigate indicate nella figura. Le intersezioni di queste superficie con la superficie di lacuna, e cioè dc e d_1c_1, oe ed o_1e_1 ecc. sono le isoterme di cui ho avanti parlato.

Nella figura, oltre le curve isoterme date dall'intersezione con le superficie rigate di coniugazione e che sono disegnate, ne sono tracciate ancora delle altre, pn, p_1n_1 e qs, q_1s_1, per mostrare quale è l'andamento che in generale si può ammettere per esse.

La presenza di queste superficie isoterme rigate di coniugazione

[1] Gazz. chim. it., *40*, II, 445 (1910).

nello spazio interno della lacuna porta con sè che le superficie isoterme del sistema quaternario possano presentare in corrispondenza della lacuna un andamento discontinuo. Se perciò si studiano sezioni del tetraedro le quali interessino lo spazio di lacuna, le curve iso-

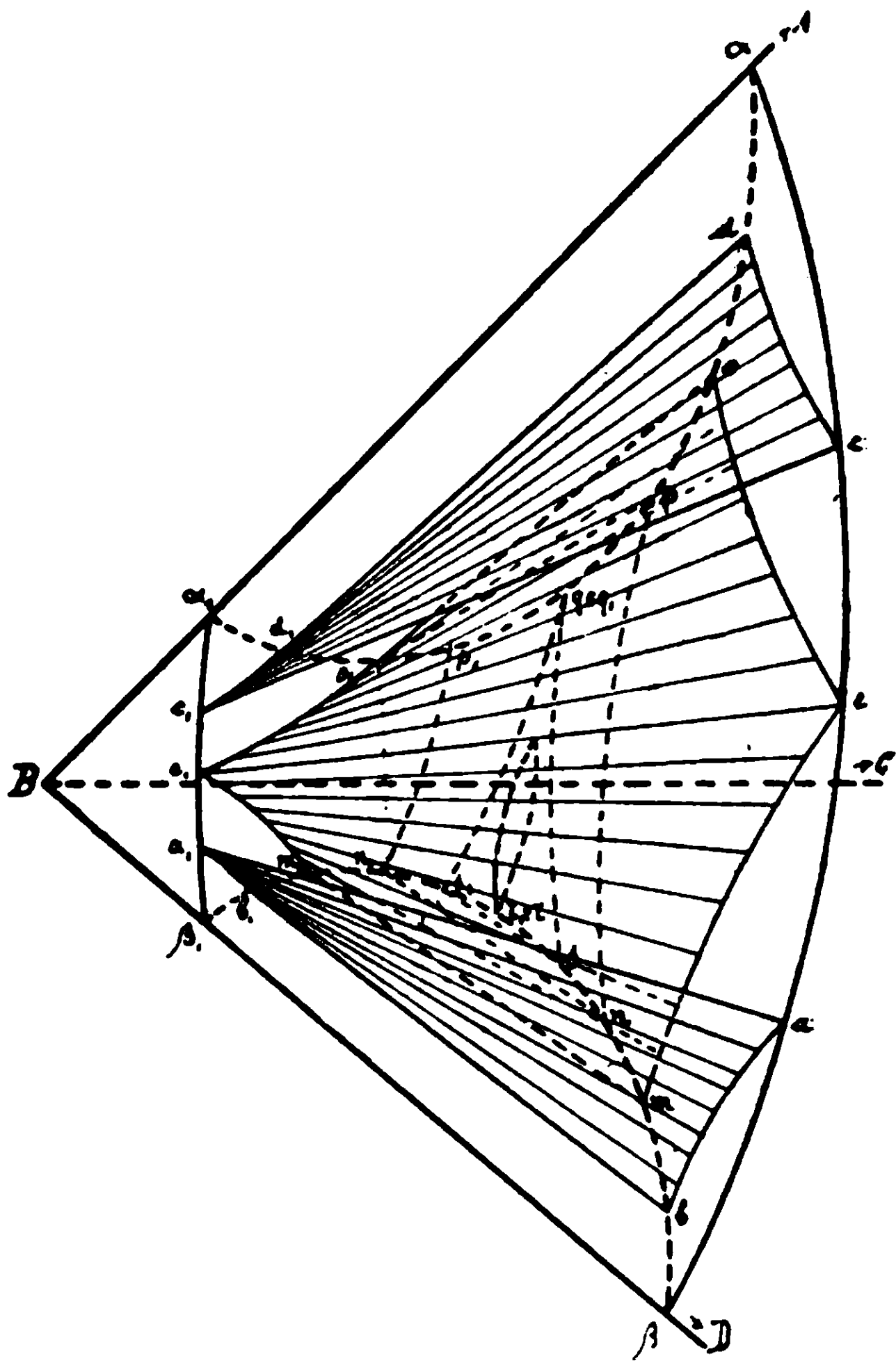



Fig. 4.

terme su questi piani sezioni potranno avere un andamento discontinuo là dove penetrano nello spazio di lacuna: l'aspetto che esse potranno assumere non sarà però lo stesso che già conosciamo nel caso dei sistemi ternari con lacuna liquida, cioè esse nell'interno della lacuna non saranno in genere delle rette, — questo potrebbe verificarsi solo nel caso in cui il piano sezione tagliasse le superficie isoterme se-

condo le generatrici —, ma avranno un andamento più o meno incurvato, a secondo che più o meno incurvate saranno le superficie rigate di coniugazione, e gli estremi di queste isoterme curve sul contorno della lacuna, pur rappresentando composizioni di liquidi a cui corrispondono temperature eguali di equilibrio, non rappresentano liquidi coniugati.

In fig. 3 sono disegnate due isoterme le quali deviano in corrispondenza dell'intersezione con la superficie di lacuna.

Studiando una serie di piani sezione passanti per la lacuna è quindi possibile dall'andamento delle isoterme dedurre il contorno della lacuna liquida nell'interno del tetraedro: resterà però sempre indeciso su questo contorno la composizione dei liquidi coniugati in equilibrio con un solido, cioè la direzione delle rette di coniugazione.

Tipo 2.

Nello schema della fig. 5 è supposto che la linea di lacuna nel sistema ternario ABD interessi la curva di separazione eutettica B + D la superficie di lacuna nell'interno del tetraedro verrà allora ad intersecare la superficie di separazione secondaria di B + D, ed essa interesserà non solo lo spazio di separazione primaria di B, ma anche quello di D.

Per comprendere i fenomeni che si compiono nei miscugli quaternari incominciamo con lo stabilire quel che succede per i miscugli ternari ABD.

I miscugli del campo BLO_4H separano primariamente B, e secondariamente: quelli dell'area BLO_4, A + B sulla LO_4, quelli dell'area O_4BH, D + B sulla HO_4.

I miscugli dell'area BLO_4 arrivano sulla LO_4, dopo aver percorso cammini di cristallizzazione in tutto reali, o in parte reali e in parte ideali, contenuti su rette uscenti da B e passanti per i punti rappresentanti le composizioni dei miscugli originari. I miscugli contenuti in BO_4H presentano invece una notevole complicazione durante la solidificazione, tranne quelli del campo tO_4q, i quali hanno cammini reali del solito tipo.

Consideriamo un miscuglio qualunque del campo BO_4H: esso incomincia a solidificare separando B. Giunto il vertice di liquido

sulla uq', per ulteriore abbassamento di temperatura, oltre a separarsi B, il liquido si divide in due strati, uno di cui la composizione è data da un punto della uq', e l'altro di cui la composizione è data dal punto coniugato sulla αq. Il nostro liquido complessivo percorre

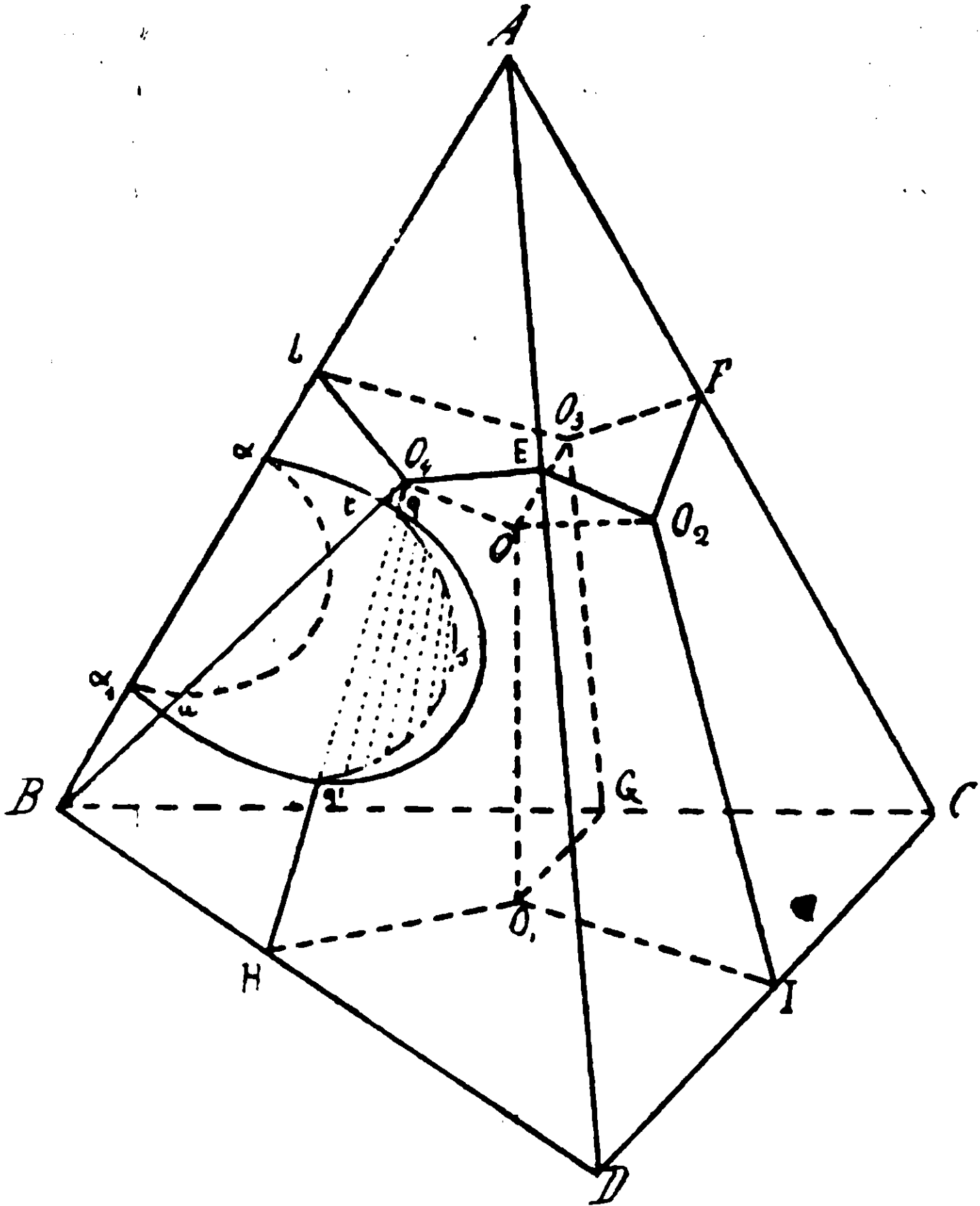



FIG. 5

perciò ora un tratto di cammino ideale, e questo finchè il vertice di liquido del cammino ideale viene ad incontrare la retta di coniugazione q'q. Le composizioni dei due strati liquidi sono ora q' e q, e sottraendo calore al sistema non si separa più solo B mentre la temperatura si abbassa, ma assieme a B si separa anche D e la temperatura resta costante. Infatti sono presenti quattro fasi, due solidi e due liquidi; a pressione costante l'equilibrio del sistema è invariante, e la temperatura resta costante, nel mentre si separano B e D, fino a che il liquido q' è scomparso ed è rimasto solo q: allora l'equilibrio diventa univa-

riante e la temperatura torna ad abbassarsi mentre si separano B e D e la composizione del liquido si sposta lungo qO_4.

Allo stesso modo si comporta una parte dei miscugli del campo O_4DH, con la differenza che qui è D e non B il componente che si separa per primo.

Ciò posto, passiamo a stabilire cosa succede nei miscugli quaternari. Questi possono essere distinti in due categorie: miscugli in cui durante la solidificazione i due strati liquidi possono essere in equilibrio sempre con un solo solido, e miscugli in cui durante la solidificazione possono trovarsi in equilibrio due liquidi e due solidi. Nei sistemi a quattro componenti, i primi rappresentano sistemi in equilibrio bivariante, ed i secondi sistemi in equilibrio monovariante. Dei primi ho già parlato: dei secondi possiamo stabilire subito il comportamento. Essi si comportano come i miscugli ternari con due strati liquidi: cioè a una data temperatura i due liquidi in equilibrio con i due solidi hanno una composizione perfettamente determinata.

La nostra superficie di lacuna deve perciò ora possedere una caratteristica nuova. Prima, nello spazio di lacuna si avevano superficie costituite da rette di coniugazione, le quali, con le loro intersezioni con la superficie di lacuna, originavano su questa linee isoterme coniugate. Ora, invece, sulla superficie di lacuna di queste isoterme coniugate esistono due serie: una è quella delle coppie di liquidi in equilibrio con il solido B, e un'altra è quella delle coppie di liquidi in equilibrio con il solido D. Le due serie si raccordano lungo la linea intersezione della superficie di lacuna con la superficie di separazione secondaria di B + D, ed essa intersezione dà le composizioni dei liquidi coniugati che possono coesistere in presenza di B e D a formare sistemi in equilibrio univariante.

Nella fig. 5 questa curva di intersezione è la qsq'.

Fenomeni nuovi compaiono quindi in quanto sulla superficie di lacuna si presenta questa curva speciale di intersezione. Vediamo perciò come si comportano i miscugli che durante la solidificazione separano secondariamente B + D.

Essi sono tutti contenuti nello spazio BO_4OO_1DB. Non tutti i miscugli di questo spazio però ci interessano, perchè non tutti, solidificando, pervengono sulla curva intersezione qsq'.

Pervengono su questa solo i miscugli dello spazio limitato dalle

falde coniche che hanno vertice in B e in D e per direttrice la curva intersezione, ed il piano che, passando per BD, è tangente alla stessa curva intersezione (fig. 6); tutti gli altri, o non vengono mai ad essere costituiti di due liquidi, oppure, se per un certo inter-

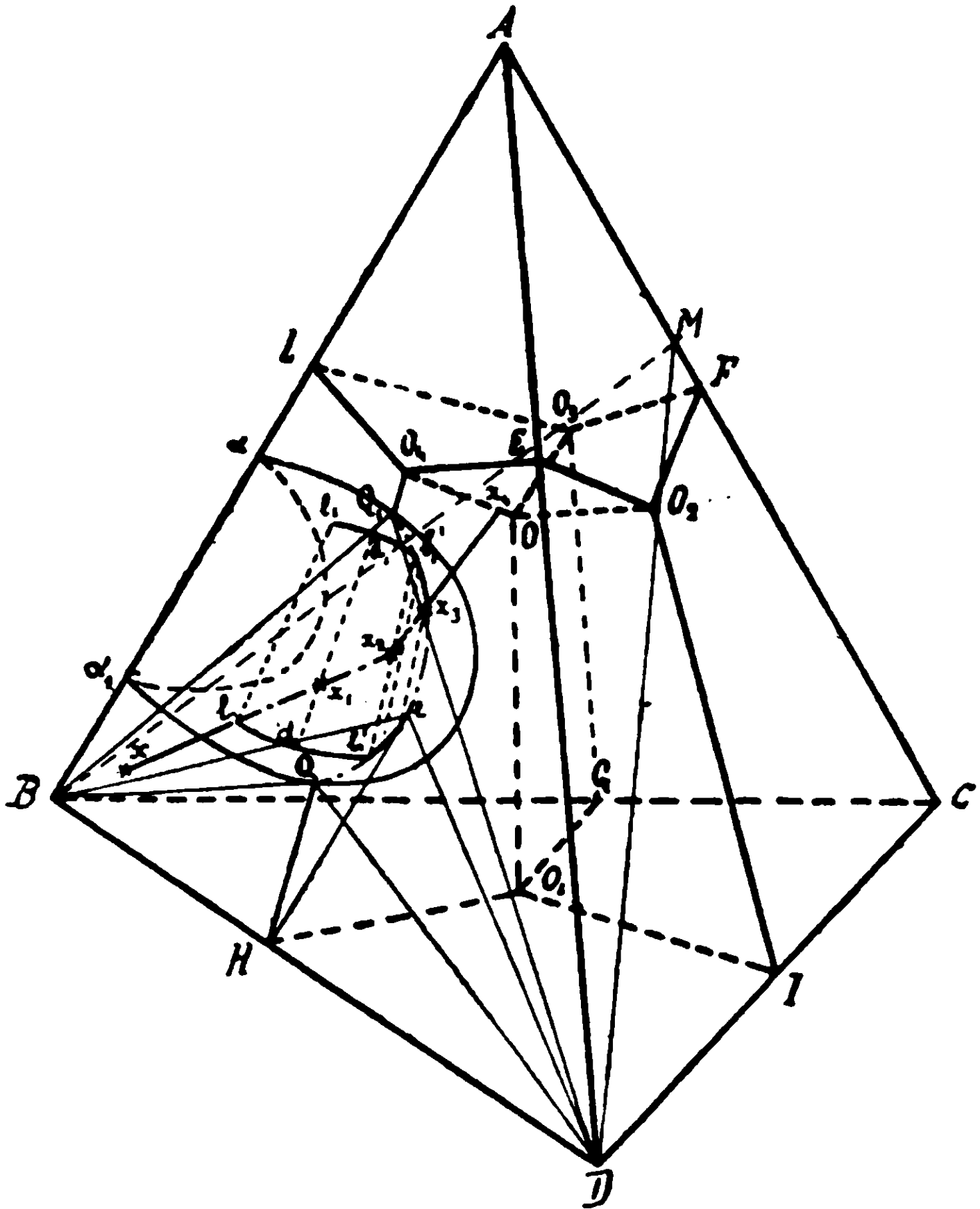



Fig. 6.

vallo durante la solidificazione la parte liquida viene a dividersi in due strati, il loro modo di comportarsi durante questo intervallo non si differenzia da quel che ho detto per il tipo 1.

La qsq′ (fig. 5) rappresenta, come ho già detto, le composizioni di coppie di liquidi coniugati che possono coesistere in equilibrio con B e D. Le composizioni dei liquidi coniugati sono qui, come nel caso di una lacuna liquida in un sistema ternario, date dalle intersezioni di rette di coniugazione con la qsq′; perciò la qsq′ delimita

una superficie rigata formata dall'insieme di queste rette di coniugazione. Detta superficie è indicata in fig. 5.

Ora, un miscuglio compreso nello spazio fra le falde coniche e il piano tangente alla curva Q_1x_3lQ (fig. 6) e che separa primariamente B, si comporta durante la solidificazione nella maniera seguente. Esso separa B e arriva sulla superficie di lacuna: qui giunto, il liquido si scinde in due strati l e l_1 (fig. 6), e il punto rappresentativo della composizione complessiva di esso percorre un tratto di cammino ideale nell'interno dello spazio di lacuna fino a che perviene sulla superficie rigata Q_1x_3lQ. Questo tratto è lx_3. Pervenuto il cammino ideale in x_2, il miscuglio risulta di due liquidi di cui le composizioni sono rappresentate dai punti coniugati della Q_1x_3lQ i quali sono congiunti dalla retta di coniugazione che passa per x_3, e cioè l'_1 ed l'.

Abbassandosi la temperatura incomincia ora la deposizione anche di D. Se i due strati liquidi non esistessero, il cammino di solidificazione sulla superficie di separazione secondaria sarebbe dato dalla intersezione del piano BDM, che passa per BD e contiene il punto rappresentativo del miscuglio originario x: la presenza dei due liquidi modifica le cose nel senso che l'intersezione del piano BDM con la superficie rigata, e cioè x_2x_3, non rappresenta un cammino reale di cristallizzazione, ma è anche cammino ideale, cioè la composizione complessiva della parte liquida va variando secondo x_2x_3, mentre effettivamente essa è scissa in due strati che variano di composizione uno da l'_1 a x_3, e l'altro da l' a l. Giunto il vertice di liquido del cammino ideale in x_3, sulla curva intersezione, uno dei due strati liquidi è scomparso e la solidificazione continua ora, seguendo il punto rappresentativo del liquido un tratto di cammino reale dato dall'intersezione del solito piano BDM con la superficie di separazione secondaria: e cioè il liquido va da x_3 ad x_4, e da x_4 ad O, dove finisce di solidificare.

Esaminiamo anche qui uno schema tetraedrico diverso, ma dello stesso tipo, per imparare a delimitare gli spazi contenenti miscugli con determinate caratteristiche, e vedere a che modo si possa stabilire l'intersezione della superficie di lacuna con la superficie secondaria.

In figura 7 è supposto che la superficie di lacuna interessi una zona del triangolo ABD che va dal lato AB al lato BD, e che sui triangoli ABC e BCD essa intersechi le eutettiche GO_3 e GO_1. L'estensione che la superficie di lacuna assume nell'interno del tetraedro è

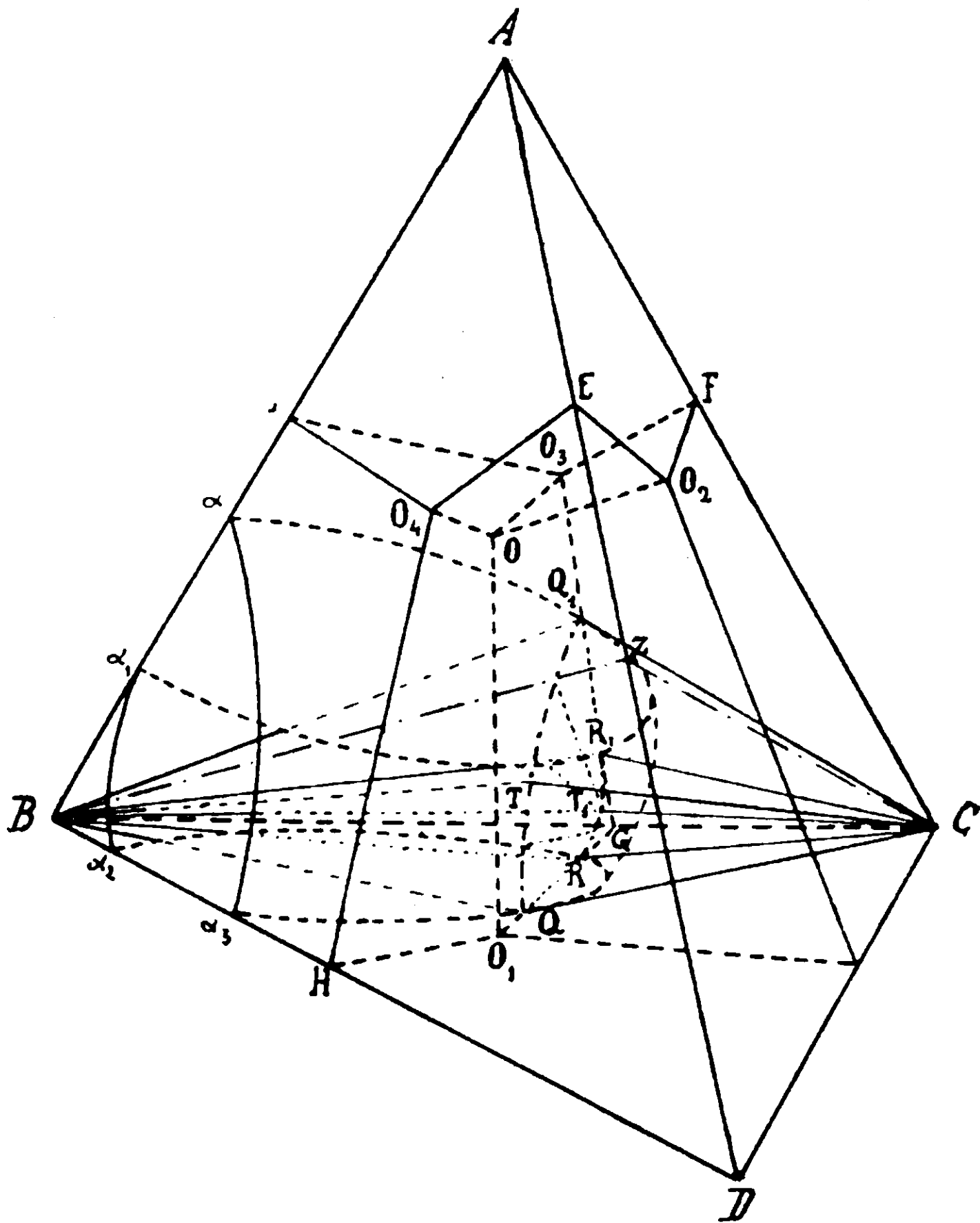



FIG. 7.

supposta tale che essa tagli la superficie secondaria di B + C dividendola in due parti distinte.

La lacuna liquida interessa qui lo spazio di separazione primaria di B e quello di C. Occupiamoci perciò di questi soltanto.

Dopo la separazione primaria di B si può avere separazione secondaria di B + A, B + D e B + C. I miscugli che separano secondariamente B + A e B + D sono contenuti negli spazi rispettivamente BO_3OO_4L e BO_4OO_1H: essi possono avere solo un tratto di

cammino primario ideale. I miscugli che separano secondariamente B + C sono compresi nello spazio BO_3OO_1G, e di essi si possono distinguere diverse specie: quelli al di sopra della superficie di lacuna $\alpha Q_1 Q \alpha_3$ hanno cammini reali; quelli contenuti fra le falde coniche BO_3O, BOO_1 e BQ_1Q hanno solo un tratto di cammino primario ideale, o prima un tratto reale e poi uno ideale a seconda che sono interni o esterni allo spazio di lacuna; quelli invece compresi fra BQ_1Q e BR_1R, se interni allo spazio di lacuna hanno un tratto ideale di cammino primario, se esterni prima uno reale e poi uno ideale, ed entrambe le due specie dopo il tratto ideale primario presentano immediatamente un tratto pure ideale di cammino secondario, dopo il quale continuano la solidificazione secondaria con cammino reale; quelli infine al di sotto della falda conica BR_1R, dopo un cammino primario che può essere tutto ideale o in parte reale e in parte ideale hanno prima un tratto di cammino secondario reale, e poi uno ideale, dopo di che continuano a solidificare con cammino reale.

Le stesse considerazioni valgono per i miscugli dello spazio primario di C.

Vediamo ora come si presenta una sezione di questo tetraedro la quale passi per BC e tagli AD in Z (fig. 7).

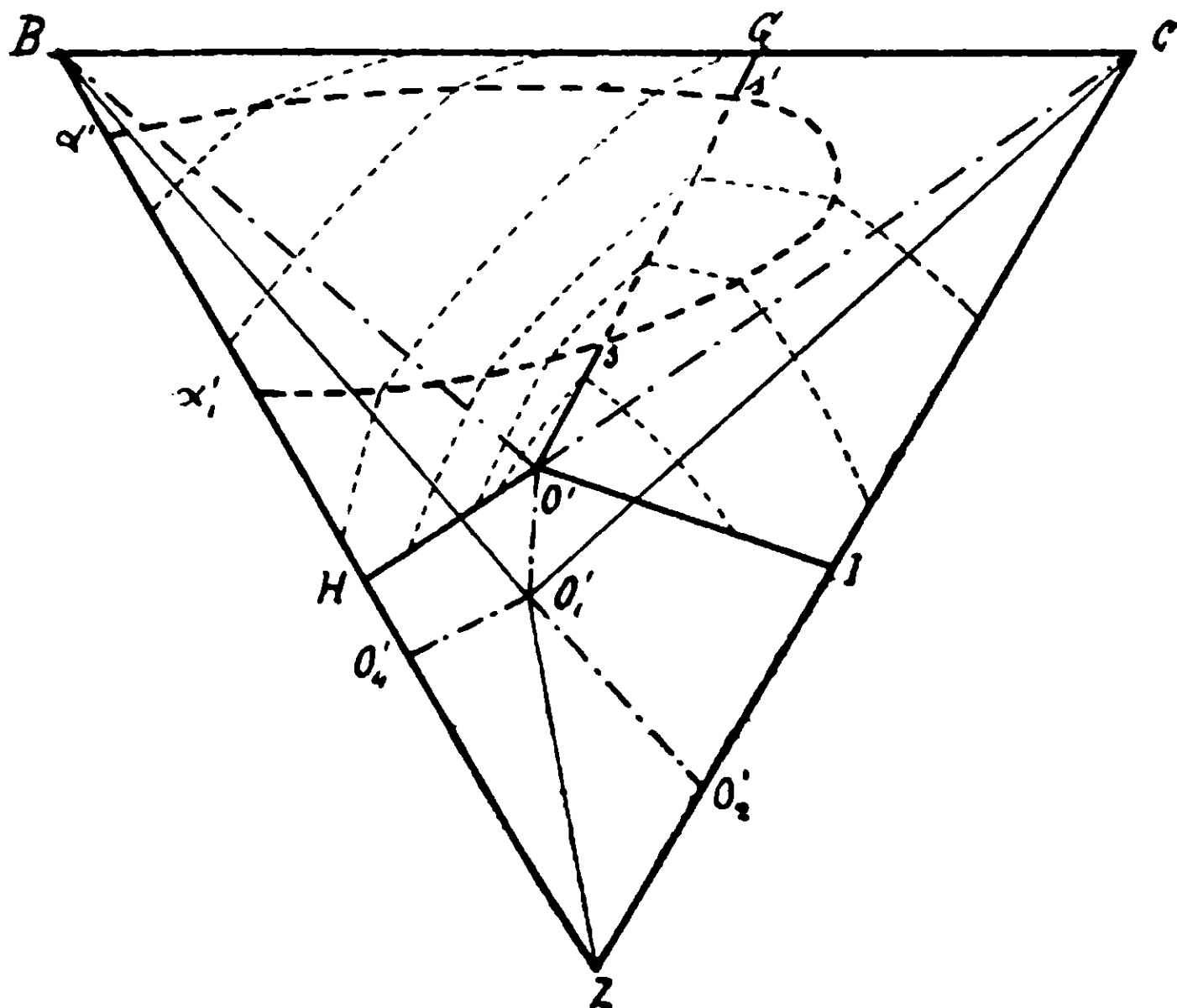



FIG. 8

Essa sezione è riprodotta in fig. 8. Il significato delle varie linee è lo stesso che ho avanti indicato per fig. 3. Di diverso qui si ha l'intersezione con la superficie di lacuna $\alpha's'p's\alpha_1$ la quale divide in due parti la GO', intersezione con la superficie di separazione secondaria di B+C. La s's, che è la linea a tratti che nell'interno della lacuna congiunge gli estremi delle due parti in cui è divisa la GO', è l'intersezione del nostro piano sezione con la superficie rigata di coniugazione a cui corrispondono sistemi in equilibrio univariante.

Questa intersezione sarà in generale una curva e si potrà facilmente tracciare.

Nel caso di miscugli quaternari con miscibilità liquida completa queste curve intersezioni sono date dai punti d'incontro delle due serie di isoterme dei due campi di separazione primaria limitrofi. Ora, nel caso di spazi di lacuna liquida, questi, invece che dalle solite superficie isoterme, sono attraversati da superficie isoterme rigate; ma ciò, sostanzialmente, nulla cambia, e intersezioni come la s's della fig. 8 si potranno quindi costruire egualmente per punti dati dall'incontro di due isoterme che avranno in genere direzioni diverse. L'aspetto delle isoterme nei campi di separazione primaria di B e di C nel nostro piano sezione sarà perciò quel che è indicato in fig. 8.

Tipo 3.

Le complicazioni crescono, e fenomeni nuovi si incontrano se la lacuna liquida, interessando una curva eutettica sopra ognuno dei sistemi ternari ABD e ABC (fig. 9), si estende nell'interno del tetraedro sino a interessare la curva di separazione terziaria.

Il caso è rappresentato nella fig. 9.

Come si vede, la superficie di lacuna divide in due parti ciascuna delle due superficie secondarie, quella di B + D e quella di B + C, e interessa anche la superficie di separazione secondaria di D + C. A questo modo anche la curva O_1O di separazione terziaria di B+D+C viene ad essere tagliata in due tratti: O_1S ed S_1O.

I miscugli che durante le solidificazione vengono ad essere costituiti di due liquidi appartengono ora sia allo spazio di separazione primaria di B, che a quello di C e a quello di D.

I miscugli di questi tre spazi possiamo dividerli in:

I. miscugli che non danno due liquidi;

II. miscugli che danno due liquidi.

Ci occuperemo dei miscugli del II tipo, e vedremo come si possano delimitare i campi a cui essi appartengono.

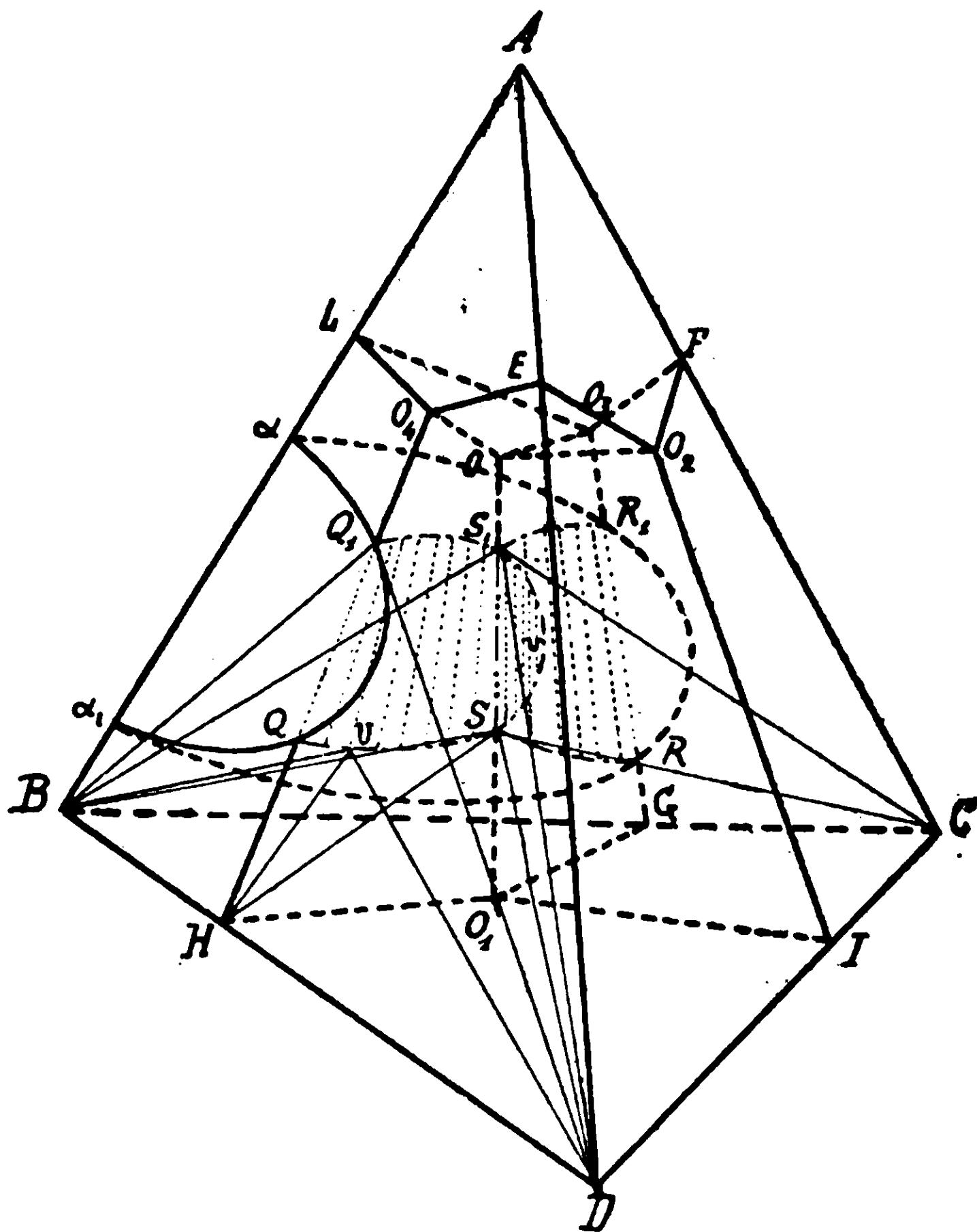



Fig. 9

Anzitutto occorre distinguere fra questi miscugli: *a*) quelli che danno due liquidi solo in presenza di un solido; *b*) quelli che possono dare due liquidi anche in presenza di due solidi; *c*) quelli che possono dare due liquidi in presenza di tre solidi.

a). Nello spazio di separazione primaria di B i miscugli di tipo *a*) sono compresi fra la superficie limite della lacuna $αR_1S_1Q_1$ e le falde coniche BQ_1S_1 e BS_1R_1. Di questi, quelli compresi nello spazio fra la

superficie di lacuna e le falde coniche BO_4O e BO_3O dopo la separazione primaria di B arrivano sulla superficie di separazione secondaria LO_4OO_3L dove separano A+B; quelli compresi nello spazio fra la superficie di lacuna e le falde coniche BO_4O e BQ_1S_1, al disotto delle intersezioni di esse falde coniche con la detta superficie di lacuna, arrivano, dopo la separazione primaria di B sulla $O_4OS_1Q_1$ dove separano B+D; quelli infine compresi nello spazio tra la superficie di lacuna e le due falde coniche BO_3O e BR_1S_1, sempre al di sotto delle intersezioni di esse falde coniche con la superficie di lacuna, separano egualmente B primariamente, ma arrivano poi sulla supeficie secondaria $O_3R_1S_1O$ dove separano B+C.

Tutti questi miscugli *a*) hanno un tratto ideale di cammino di solidificazione nell'interno della lacuna liquida, durante il quale la composizione totale del liquido solidificante si sposta lungo rette che escono da B, mentre effettivamente esso liquido è scisso in due strati le composizioni dei quali vanno successivamente variando sulla superficie di lacuna.

Data la forma che in fig. 9 è attribuita alla lacuna di miscibilità allo stato liquido, miscugli *a*) mancano negli spazi di separazione primaria di D e di C.

b). Fra i miscugli che durante la solidificazione vengono ad essere costituiti di due liquidi e due solidi occorre distinguere: α) quelli che danno prima due liquidi ed un solido, e poi due liquidi e due solidi, e β) quelli che danno senz'altro due liquidi e due solidi.

I miscugli α e β sono compresi nello spazio che si ottiene facendo ruotare il piano BQ_1D mantenendo BD fisso e spostando Q_1 sulla Q_1S_1 fino ad S_1, e nello spazio che si ottiene facendo ruotare BR_1C attorno a BC fisso, mentre R_1 si sposta fino a S_1 sulla R_1S_1. S'incontrano perciò miscugli di questo genere in tutti e tre gli spazi di separazione primaria di B, di C e di D.

Le intersezioni della superficie di lacuna con la superficie di separazione secondaria rappresentano, come si è visto, curve speciali le quali indicano le composizioni di coppie di liquidi coniugati che coesistono in equilibrio con i due solidi che si separano sulla relativa superficie secondaria. Nel caso nostro perciò le due curve Q_1S_1 e QS, che sono le due intersezioni della superficie di lacuna con la superficie di separazione secondaria di B+D, rappresentano coppie di liquidi coniugati in equilibrio con B+D: le rette di co-

niugazione sono indicate nella figura. Lo stesso vale per la S_1R_1 e la SR che sono le due intersezioni sulla superficie secondaria di B+C.

Negli spazi sopra indicati le falde coniche BQS e BRS da una parte, e DQS e CRS dall'altra, dividono i miscugli α dai β: quelli α sono al di sopra di dette falde coniche. Essi, dopo un tratto di cammino ideale nell'interno della lacuna, pervengono sopra una delle rette di coniugazione della Q_1S_1SQ o della S_1R_1RS; qui giunti, incominciano a deporre due solidi seguendo un nuovo cammino ideale lungo l'intersezione dei piani che passano per i vertici rappresentanti i due solidi e per i punti che danno le composizioni dei miscugli originari mentre le composizioni dei due liquidi coniugati variano lungo le curve intersezioni con le superficie secondarie. Pervenuti gli estremi di liquido dei cammini ideali sulla Q_1S_1 oppure sulla R_1S_1 uno dei due liquidi è scomparso e la solidificazione continua nella maniera nota.

I miscugli β, che danno senz'altro due liquidi e due solidi, sono quelli al di sotto delle falde coniche DQS, BQS, e CRS, BRS. Essi iniziano la separazione secondaria senza essere ancora scissi in due strati, e solo dopo un tratto reale di cammino secondario incominciano a percorrere cammino secondario ideale. Naturalmente, i miscugli delle zone di superficie rigate univarianti comprese negli spazi indicati incominciano a solidificare separando due solidi da liquidi eterogenei costituiti di due strati.

c). Per i miscugli di tipo *c)* occorre premettere una osservazione.

In un sistema quaternario occorre, a pressione costante, la coesistenza di cinque fasi per avere equilibrio invariante: se perciò si ha un sistema costituito di due liquidi e tre solidi, e si sottrae calore, la temperatura di equilibrio non varia, ma resta costante, e questo finchè, per reazione fra le diverse fasi, una di esse sia scomparsa. Allora l'equilibrio diventa univariante, e la sottrazione di calore ha per effetto di provocare l'abbassamento della temperatura del sistema.

I miscugli di tipo *c)*, che durante la solidificazione vengono ad essere costituiti di due liquidi e tre solidi, sono adunque tali che, durante il raffreddamento, l'equilibrio diventa in essi invariante ancora prima di arrivare in O, eutettico quaternario.

Essi miscugli sono tutti contenuti nella piramide che ha per base BDC e per vertice S_1.

Questa piramide si può dividere in due spazi, nei quali i miscugli compresivi, pur avendo tutti in comune la proprietà di essere per un certo tempo durante la solidificazione costituiti di due liquidi e tre solidi, solidificano in maniera diversa.

Questi due spazi sono: la piramide che ha per base BCD e per vertice S, e lo spazio compreso tra $BDCS_1$ e BDCS. I miscugli del primo spazio, a qualunque spazio di separazione primaria appartengano, di B, di D o di C, arrivano, dopo la separazione primaria, sopra una delle tre superficie secondarie, di $B + D$, di $D + C$, di $C + B$, dove seguono un cammino che ben conosciamo, fino ad arrivare sulla linea univariante di separazione terziaria O_1S: qui depositano tutti $B + D + C$ e lungo di essa si muovono verso S fino a che l'estremo rappresentativo del liquido perviene in S.

Qui giunto, il liquido si divide in due strati, uno di composizione S e l'altro di composizione S_1, mentre continua la deposizione di $B + C + D$. L'equilibrio diventa così invariante e la caduta di temperatura si arresta durante il raffreddamento. L'arresto nella caduta della temperatura si prolunga fino a che uno dei due strati, S, per la reazione:

$$\text{liquido } S = \text{liquido } S_1 + (B + C + D)$$

è scomparso. Allora il sistema viene ad essere costituito di liquido S_1 + solido B + solido C + solido D, l'equilibrio ritorna univariante, e la temperatura si abbassa di nuovo mentre il liquido si sposta lungo la curva di equilibrio univariante fino ad arrivare in O, dove solidifica tutto eutetticamente dando $A + B + C + D$.

I miscugli compresi nello spazio fra $BCDS_1$ e BCDS si comportano diversamente. Essi separano primariamente o B, o C, o D e arrivano sulla superficie di lacuna se sono al di sopra delle falde coniche BUS, DUS, nella parte anteriore della figura, delle corrispondenti nella parte posteriore e interni alle falde coniche DS_1vS e CS_1vS.

Sulla superficie di lacuna, il liquido si divide in due strati, e così scisso percorre un primo tratto di cammino ideale nell'interno della lacuna, finchè l'estremo di liquido del cammino ideale perviene sopra una delle superficie rigate univarianti di coniugazione Q_1S_1QS S_1R_1RS, S_1vS. Su queste il cammino di solidificazione cambia dire-

zione, nella maniera nota, mentre i due liquidi in equilibrio vengono cambiando di composizione lungo i due tratti coniugati delle linee intersezioni, e così finchè l'estremo di liquido perviene sulla retta di coniugazione SS_1: qui incomincia a depositarsi il terzo componente che prima non si depositava nella separazione secondaria, mentre i due strati liquidi hanno assunto le composizioni coniugate S ed S_1.

La reazione sopra scritta:

$$\text{liquido } S = \text{liquido } S_1 + (B + C + D)$$

continua ora fino ad esaurimento di S, e a temperatura costante.

Scomparso S, l'equilibrio del sistema, come nel caso precedente, ritorna univariante, e la solidificazione continua nella maniera indicata.

I miscugli al disotto delle falde coniche BUS, DUS, le simili dall'altra parte del tetraedro, e quelli esterni alle falde coniche DS_1vS e CS_1vS, dopo la separazione primaria pervengono sopra una superficie di separazione secondaria e seguono su questa un cammino reale secondario fino all'incontro dell'intersezione della superficie di lacuna con la rispettiva superficie di separazione secondaria. Qui il liquido si sdoppia in due strati di cui le composizioni sono date da punti dei due tratti coniugati dell'intersezione, e continua a solidificare percorrendo un tratto di cammino ideale fino all'incontro della retta invariante di coniugazione SS_1 dove si compie la reazione dianzi ricordata.

Nella fig. 9 la S_1vS è disegnata in modo che essa si svolge tutta al di sotto del piano CDS_1. Se così non fosse, bisognerebbe distinguere: i miscugli al di sopra di un piano tangente alla S_1vS i quali non arrivano sulla superficie di lacuna, quelli fra detto piano tangente ed il piano DCS_1 i quali arrivano sulla superficie di lacuna, ma l'abbandonano prima di arrivare in S_1, e quelli infine al disotto di DCS_1 che si comportano nella maniera detta.

Cerchiamo ora di chiarir meglio le nuove caratteristiche in un altro schema tetraedrico dello stesso tipo.

Nello schema della fig. 10 la superficie di lacuna interessa i tre spazi di separazione primaria di B, di C e di D.

Separano primariamente B senza dare origine a due liquidi i miscugli esterni alla lacuna ed alla falda conica che ha vertice in

B ed è tangente alla superficie di lacuna. Nello spazio di separazione primaria di C separano C senza dare due liquidi i miscugli esterni alla lacuna ed allo spazio compreso fra la superficie di lacuna e le falde coniche CR_1S_1, CS_1uS, CSR (data la forma che ha la superficie di lacuna nella figura, oppure le falde coniche con vertice C e tangenti alla superficie di lacuna in caso diverso).

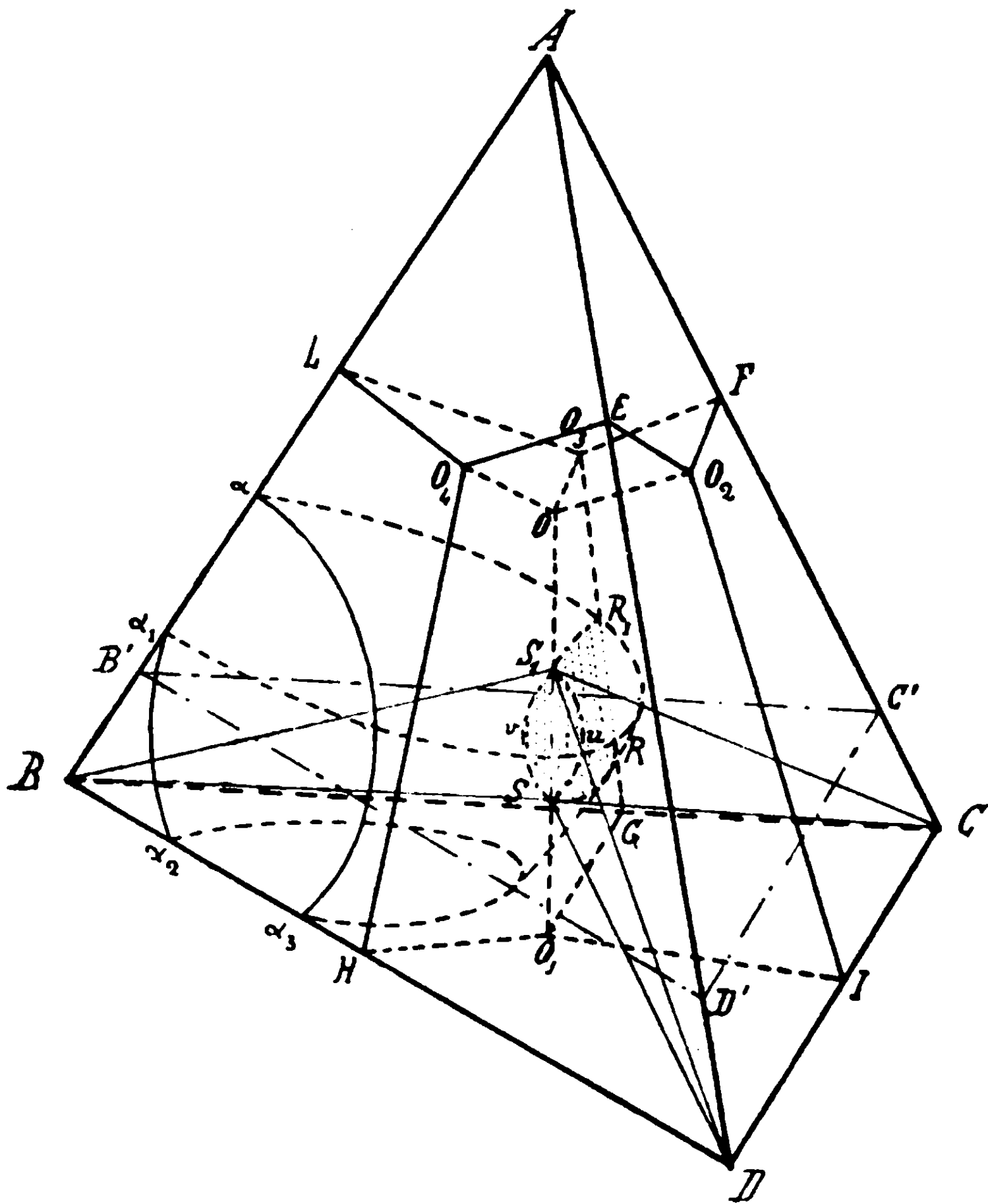



Fig. 10.

Nello spazio di separazione primaria di D presentano separazione primaria senza due liquidi tutti i miscugli tranne quelli compresi fra le due falde coniche DS_1vS, DS_1uS (oppure, come sopra. la superfice conica con vertice in D e tangente alla superficie di lacuna).

I miscugli non compresi nei campi indicati, se esterni alla superficie di lacuna separano un solido prima da un liquido omogeneo e

poi da un liquido diviso in due strati, se interni sono già divisi in due strati quando incominciano a solidificare.

I miscugli dello spazio di separazione primaria di B possono depositare secondariamente A+B, B+C, B+D. Separano A+B i miscugli dello spazio BO_4OO_3LB; B+C quelli dello spazio BO_4OO_1GB; B+D quelli dello spazio BO_4OO_1HB.

La separazione secondaria di A+B avviene nella maniera solita. Fra i miscugli cha separano B+C se ne distinguono invece diverse specie. Quelli al disopra della falda conica BR_1S_1 percorrono cammini reali sulla superficie $O_3OS_1R_1$ e pervengono sulla O_3O oppure sulla S_1O a seconda che appartengono alla piramide di separazione terziaria di A+B+C, o di B+C+D. I miscugli compresi fra la falda conica BR_1S_1, il piano BCS_1 e l'altra falda conica BRS hanno un tratto ideale di cammino secondario sulla superfice rigata univariante di coniugazione R_1S_1RS, e, dopo, un tratto di cammino reale sulla $O_3OS_1R_1$. I miscugli contenuti fra il piano BCS_1 e la falda conica BRS hanno solo un tratto ideale di cammino secondario sulla superfice rigata univariante sopra indicata, dopo il quale arrivano sulla retta invariante di coniugazione SS_1, dove iniziano la separazione terziaria.

I miscugli al disotto della falda conica BRS, e compresi fra essa ed il piano BCS_1, hanno prima un tratto reale di cammino secondario sulla RGO_1S, poi un tratto ideale sulla R_1RSS_1, e quindi di nuovo un tratto reale sulla $O_3R_1S_1O$; quelli sempre al di sotto della stessa falda conica e compresi fra il piano BCS_1 e il piano BCS hanno un primo tratto reale di cammino di separazione secondaria, poi un tratto ideale, e quindi iniziano la separazione terziaria; quelli infine al di sotto del piano BCS hanno sempre cammino reale durante la separazione secondaria e i due strati compaiono solo durante la separazione terziaria.

Anche nella separazione secondaria di B+D possono distinguersi diversi campi.

I miscugli al di sopra del piano BDS_1 e quelli al di sotto del piano BDS hanno solo cammini reali di separazione secondaria; quelli compresi nella falda conica BS_1vS hanno solo cammini ideali; quelli fra il piano BDS_1 e il piano BDS hanno prima un tratto reale e poi uno ideale di cammino secondario.

I miscugli dello spazio di separazione primaria di C possono dare secondariamente C+A, C+B, C+D.

Quelli che separano secondariamente A+C non presentano nulla di anormale. Per i miscugli che danno B+C valgono le stesse considerazioni fatte prima per i miscugli analoghi dello spazio di separazione primaria di B, solo sostituendo alle falde coniche BR_1S e BRS rispettivamente le altre CR_1S_1 e CRS. Per i miscugli infine che separano secondariamente C+D vale una suddivisione analoga a quella indicata per i miscugli del campo di separazione primaria di B i quali danno secondariamente B+D, e cioè: miscugli al disopra del piano DCS_1 e al di sotto del piano DCS, miscugli fra il piano DCS_1 e il piano DCS, miscugli compresi nelle falde coniche DS_1uS e CS_1uS. Questi si comportano tutti in maniera simile agli analoghi sopra indicati.

Nello spazio di separazione primaria di D si comportano in maniera diversa dalla solita solo alcuni dei miscugli che danno secondariamente B+D, e alcuni dei miscugli che danno secondariamente C+D. Per gli uni e per gli altri valgono le considerazioni esposte rispettivamente per i miscugli dello spazio primario di B e che danno B+D, e quelle per i miscugli dello spazio primario di C che danno C+D.

La separazione terziaria presenta caratterische speciali solo nella piramide BDCO di separazione terziaria di B+C+D.

I miscugli compresi nello spazio fra BDCO e $BDCS_1$ percorrono tratti reali di cammino terziario sulla S_1O; quelli compresi fra $BCDS_1$ e BCDS percorrono tratti ideali di separazione terziaria sulla retta di coniugazione SS_1 e continuano quindi a percorrere la S_1O con cammino reale; quelli infine contenuti nella piramide BCDS percorrono prima tratti reali di cammino terziario sulla O_1S, quindi seguono idealmente tutta la SS_1 ed in ultimo percorrono con cammino reale tutta la S_1O fino ad O.

Vediamo ora quale sarà il comportamento dei miscugli contenuti in un piano sezione che, intersecando lo spazio di lacuna, tagli anche la retta invariante di coniugazione che collega i due tratti di curva terziaria O_1O. Supponiamo cioè di avere a che fare con una sezione parallela alla faccia BCD, la sezione B'C'D' (fig. 10).

In fig. 11 sono riprodotte le intersezioni del nostro piano sezione con le varie superficie, piramidi e falde coniche di cui è facile comprendere il significato: $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$ sono le intersezioni con la superficie di lacuna. Come si vede, nella zona interna a queste intersezioni compaiono tre tratti di intersezioni con le superficie rigate di co-

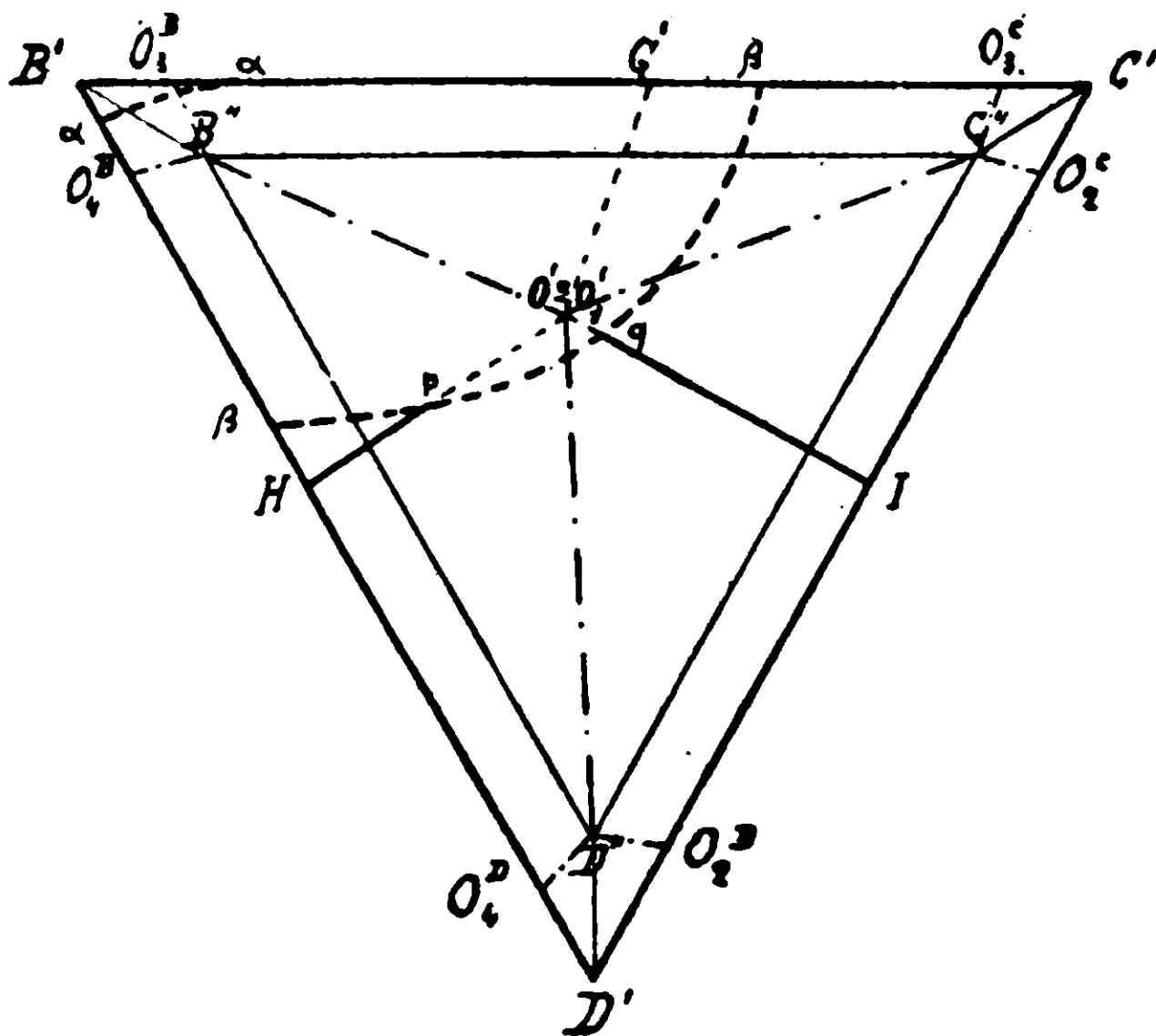



FIG. 11.

niugazione: $G'O'_1$, pO'_1, qO'_1, i quali si incontrano in O'_1 che è il punto intersezione del nostro piano sezione con la retta invariante di coniugazione SS_1.

Come si potranno stabilire questi tratti nell'interno dell'intersezione con lo spazio di lacuna?

A questo scopo non si ha che ripetere per ognuno di essi quel che ho detto a proposito della fig. 8. Le tre superficie rigate univarianti di coniugazione che il nostro piano sezione taglia sono originate ognuna da due serie di superficie isoterme di coniugazione, e l'incontro di tre di queste superficie appartenenti ai tre spazi primari interessati dalla lacuna dà origine alla retta invariante di coniugazione a cui corrisponde equilibrio invariante nel sistema quaternario.

Perciò le tre intersezioni si possono disegnare per punti dati dall'incontro di isoterme con direzioni diverse, e l'incontro delle tre intersezioni darà $O' \equiv O'_1$.

In O'_1 l'equilibrio è invariante per la coesistenza di due liquidi con tre solidi. Ora, in fig. 10 sono i miscugli della piramide S_1BCD quelli che presentano nel raffreddamento un arresto durante la separazione terziaria. Se perciò si esaminano sezioni parallele a BCD e si misurano in pesi eguali dei diversi miscugli i tempi di arresto in corrispondenza del detto equilibrio invariante. la piramide triangolare che con esse durate di arresto si potrà costruire avrà in ogni sezione il vertice in corrispondenza dei punti della SS_1. Nelle successive sezioni da BCD verso S_1 la durata va crescendo da O_1 a S, e diminuendo da S a S_1, dove diventa nulla. Così perciò si può stabilire, oltre alla direzione della SS_1, anche la posizione sia di S che di S_1.

Tipo 4.

Finora si è esaminato l'andamento della solidificazione per vari tipi di miscugli quaternari da cui si separano sempre i componenti puri. Occorre ora stabilire come procede la solidificazione di liquidi scissi in due strati dai quali si separano cristalli misti.

Come la solidificazione avvenga nel caso di miscugli che allo stato liquido sono omogenei, l'ho già stabilito in lavori precedenti (1).

Vediamo come le considerazioni allora esposte vadano modificate nel caso di presenza di due strati liquidi.

Come ho detto al principio, distinguerò tre casi, e cioè che i cristalli misti che si separano siano binari, ternari, quaternari.

In fig. 12 è disegnato lo schema di un sistema quaternario in cui i miscugli della serie AD sono completamente miscibili fra loro allo stato liquido e solido, invece i miscugli della serie AB presentano miscibilità parziale allo stato liquido e completa non miscibilità allo stato solido. Tutti gli altri sistemi binari hanno miscibilità completa allo stato liquido e nessuna miscibilità allo stato solido.

Ammettiamo che la temperatura di fusione si abbassi in modo continuo da A a D, da L ad H, da F ad I. da O ad O_1, e che la solidificazione avvenga attraverso a successivi stati di equilibrio tra liquido e corpo di fondo.

Ammettiamo pure che la presenza di B e C non alteri nei mi-

(1) Gazz. Chim. it. *43*, I, **454**, **469**, **594** (1913).

scugli quaternari il rapporto $\frac{A}{A+D}$ fra liquido e cristalli misti binari.

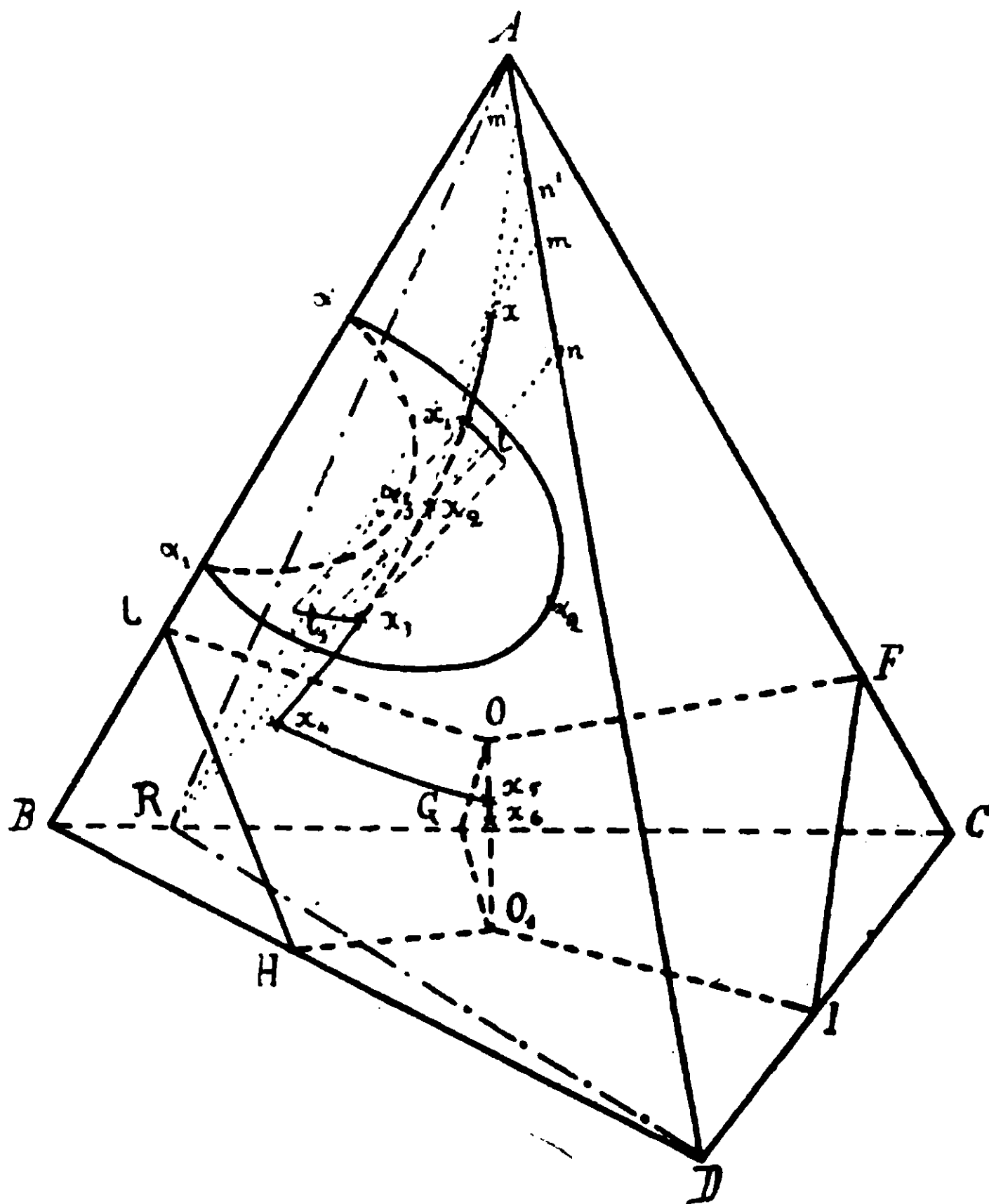



Fig. 12.

In un sistema di questo genere, in tutto lo spazio ALHDIFAOO$_1$D si ha separazione primaria di cristalli misti binari AD.

Questo spazio è però diviso dalla superficie di lacuna $\alpha\alpha_2\alpha_1\alpha_3$ in due parti: una interna e l'altra esterna alla detta superficie. I miscugli esterni, allo stato liquido, sono omogenei, quelli interni sono costituiti di due strati: i miscugli di una parte di questo spazio di separazione primaria sono perciò tali che dai due strati liquidi di cui essi risultano si separano durante la solidificazione cristalli misti binari AD.

Vediamo come procede la solidificazione di un miscuglio x.

Come ho già stabilito [1], la solidificazione primaria di questo miscuglio si compie in modo che il punto rappresentante le composizioni che il liquido va successivamente assumendo mentre da esso si separano cristalli binari AD deve muoversi sopra un piano ADR, dove R indica il rapporto in cui B e C sono contenuti nel nostro miscuglio x.

Le posizioni successive del liquido su questo piano sappiamo che sono date dalle intersezioni delle rette che partono da punti del lato AD i quali rappresentano le successive composizioni dei solidi binari AD e passano per x — composizione del miscuglio originario —, con le rette che congiungono R con i punti del lato AD i quali danno le composizioni dei liquidi binari coniugati dei solidi binari che si depositano.

Nel nostro caso, m sia il rapporto in cui A e D sono contenuti nel nostro miscuglio quaternario, ed m′ sia il solido binario coniugato del liquido binario m. Durante la solidificazione il nostro solido binario andrà variando da m′ ad m, mentre il rapporto tra A e D nei liquidi binari coniugati dei detti solidi si sposta da m verso D.

Ciò posto, passiamo a descrivere il cammino di x. Dopo un tratto incurvato, esso incontra in x_1 la superficie di lacuna, ed il liquido si divide in due strati, x_1 ed l_1. Procedendo la solidificazione, il cammino del liquido diventa ideale, cioè le composizioni dei due liquidi variano sulla superficie di lacuna, mentre continua a depositarsi (AD).

Come variano le composizioni dei due liquidi e quale è il cammino ideale?

Lo possiamo stabilire facilmente eseguendo nell'interno della lacuna liquida la stessa costruzione che si fa fuori.

I successivi punti del cammino ideale vengono perciò definiti allo stesso modo di prima; l'unica differenza è che fuori della lacuna essi rappresentano le composizioni di liquidi omogenei, mentre invece nell'interno danno la composizione complessiva della parte liquida del miscuglio, le composizioni di ciascuno dei due strati essendo date dai punti coniugati della retta di coniugazione che passa per il nostro punto.

Dopo il tratto ideale il cammino di solidificazione continua

[1] Gazz. Chim. it. *43*, I, 457 (1913).

come già sappiamo, e perciò non vi è nulla da aggiungere a quanto ho già in precedenza esposto.

È però interessante stabilire in che spazio sono racchiusi i miscugli che, durante la separazione primaria, sono per un certo tratto costituiti di due strati liquidi.

Anzitutto si comportano a questo modo i miscugli interni alla superficie di lacuna; ve ne sono però anche degli esterni, come ad es. il miscuglio x della fig. 12. Per delimitare lo spazio a cui appartengono miscugli che si comportano come x consideriamo un piano sezione che, passando per AD, tagli la superfice di lacuna, il piano ADR. Se su questo piano (fig. 13) tiriamo da R la tangente all'intersezione

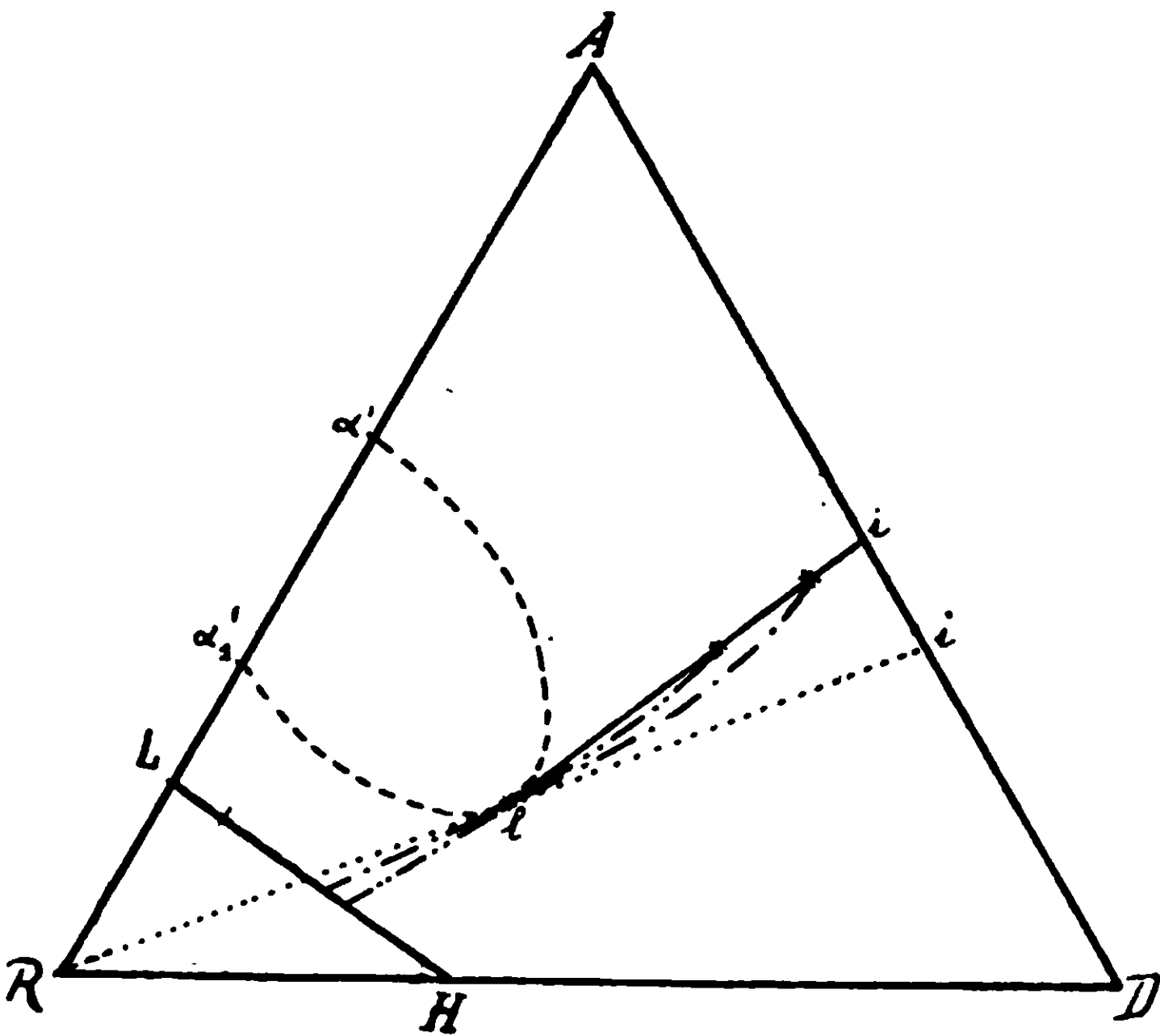



Fig. 13.

con la superficie di lacuna, il punto dove questa retta taglia la AD indica il rapporto in cui A e D sono contenuti in tutti i miscugli della retta, e quindi anche nel miscuglio l che rappresenta il punto in cui la Ri tocca la $\alpha' l \alpha'_1$. Ora, se dal diagramma binario si ricava che con un liquido binario i è in equilibrio un solido binario i', questo stesso i' sarà il solido binario in equilibrio col liquido quaternario l. Allora le composizioni dei miscugli quaternari che in un

certo momento vengono ad essere costituiti di un liquido l e di un solido i' sono tutte comprese sulla retta che congiunge l con i'.

Essa retta perciò segna il limite, nel nostro piano sezione, tra i miscugli che solidificando pervengono sulla lacuna, e quelli che non vi pervengono. Allo stesso modo questo limite si può stabilire sul triangolo ABD e sul triangolo ABC (fig. 12).

Se ora immaginiamo di far ruotare il nostro piano sezione ADR attorno ad AD partendo da B e spostandolo verso C. in ognuna delle successive posizioni che esso verrà assumendo potremo tirare, con le norme stabilite, una linea limite, come quella di cui ho parlato. Alla fine della rotazione, quando il piano sezione non intersecherà più la superfice di lacuna, avremo così disegnato nell'interno del tetraedro una superfice rigata, la quale separa nello spazio primario di (AD) i miscugli che pervengono da quelli che non pervengono sulla superficie di lacuna.

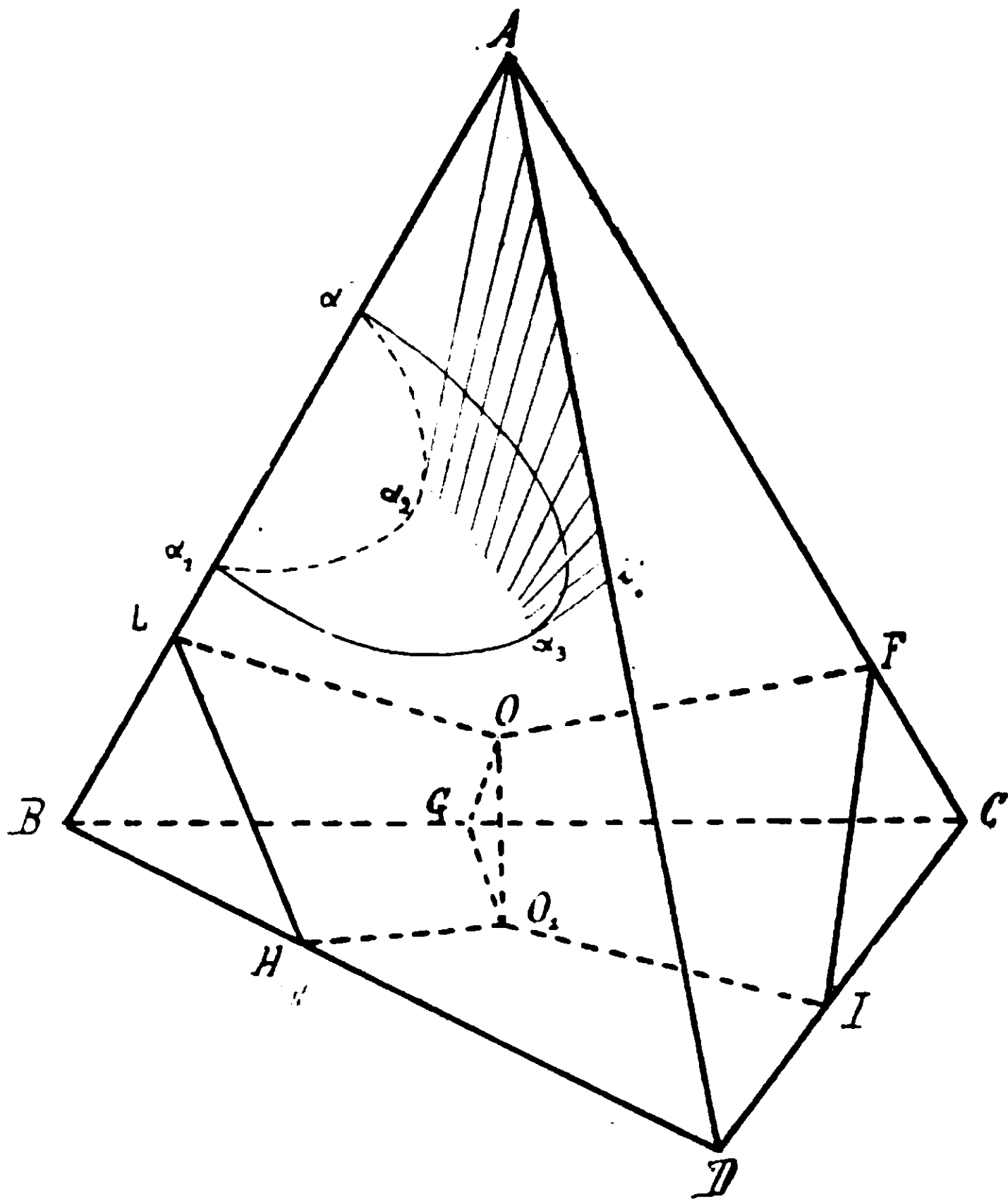



FIG. 14.

Questa superficie è indicata nella fig. 14.

TIPO 5.

Se invece di cristalli misti binari si tratta di cristalli misti ternari si comprende ora facilmente come procede la solidificazione. In fig. 15 è disegnato il cammino di solidificazione di un miscu-

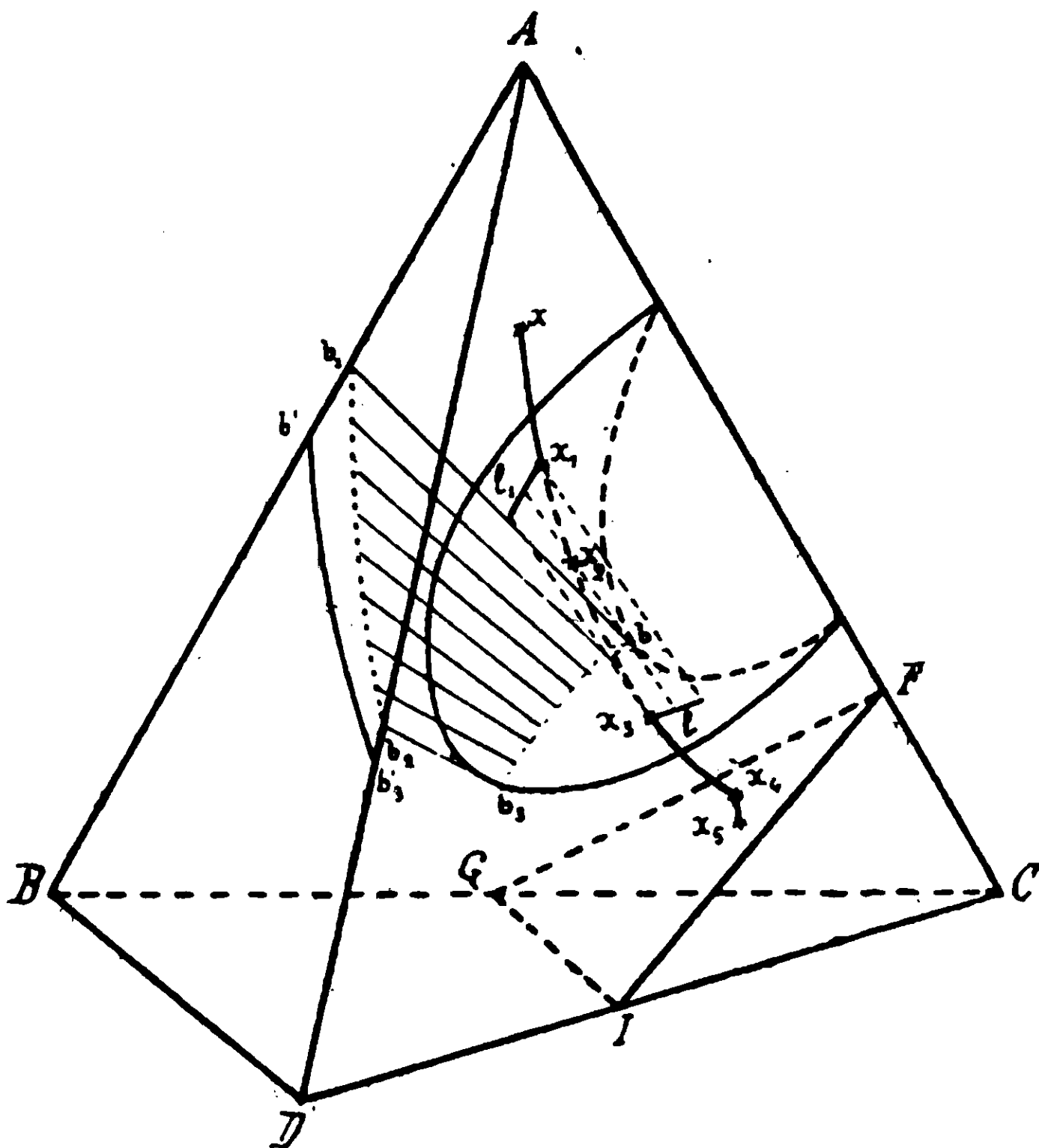



FIG. 15.

glio che separa cristalli misti ternari ABD mentre è scisso in due liquidi. Esso cammino è tracciato con le norme che ho indicato in precedenza ([1]): l'unica differenza da quanto ho allora esposto è che un tratto di esso cammino è ideale e viene percorso neil'interno della lacuna, mentre cioè i due strati che lo costituiscono variano lungo due curve sulla superficie di lacuna.

Vediamo anche qui come si fa a delimitare lo spazio in cui sono compresi i miscugli che presentano un tratto ideale di cammino di solidificazione. Al solito, hanno questa proprietà i miscugli dello spa-

([1]) Gaz. chim. it., *43*, I. 468 (1913).

zio interno alla superfice di lacuna; ma anche miscugli esterni a detta superficie sono per un certo tratto costituiti da due liquidi. Per delimitare questo spazio proiettiamo da C sopra ABD il contorno della superficie di lacuna: avremo così sopra ABD una curva la quale darà il rapporto in cui A, B e D sono contenuti in tutti i miscugli quaternari di esso contorno.

Per quel che si conosce sul modo di solidificare dei miscugli ternari da cui si separano soluzioni solide omogenee, da ognuno dei punti di questa curva parte una retta di coniugazione il cui estremo di solido dà la composizione del solido che a una data temperatura è in equilibrio col liquido considerato. I solidi ternari individuati dalle nostre linee di coniugazione sono — perchè ammettiamo che la presenza di C non sposti il rapporto $\frac{A}{A+B+D}$ tra liquido e cristalli misti ternari — gli stessi che sono in equilibrio con i liquidi quaternari del contorno della superfice di lacuna di cui abbiamo fatto la proiezione da C sopra ABD. Se perciò congiungiamo questi estremi di solido sulla faccia ABD con i rispettivi liquidi quaternari del contorno della superficie di lacuna, otteniamo la superficie desiderata che delimita nel tetraedro uno spazio in cui i miscugli compresivi, pur essendo esterni alla superficie di lacuna, hanno per un certo tratto durante la solidificazione la parte liquida divisa in due strati.

In fig. 15 la proiezione sopra ABD del contorno della superficie di lacuna è $b'b'_3$; b_1b_2 invece comprende tutti i solidi ternari coniugati dei liquidi ternari $b'b'_2$, e la superficie $bb_1b_2b_3$ separa i miscugli quaternari che arrivano sulla lacuna da quelli che non vi pervengono.

Tipo 6.

Se da due strati liquidi quaternari si separa un cristallo misto quaternario è facile ora stabilire che quel che succede non è sostanzialmente diverso da quanto ho già esposto per il caso in cui si abbia miscibilità liquida completa [1]. Anche ora l'unica differenza è che nell'interno dello spazio di lacuna il cammino è ideale, cioè il liquido complessivo percorre il cammino ideale, scisso in due strati

[1] Gaz. chim. it. *42*, II, 305, 589 (1912).

che variano di composizione sulla superficie di lacuna nella maniera oramai nota.

La figura 15 può servire ad illustrare anche questo caso quando si supponga che C sia parzialmente solubile allo stato solido in A in B e in D. L'unica differenza è che sarà molto più difficile tracciare la superficie $b\, b_1 b_2 b_3$, perchè, per farlo, occorre conoscere le composizioni dei solidi quaternari in equilibrio con i liquidi quaternari del contorno bb_3 della lacuna, cosa questa non facilmente determinabile.

Si potrà però stabilire il contorno della superficie di lacuna tenendo conto delle variazioni di direzione delle superficie isoterme in sezioni piane del tetraedro, secondo quanto ho detto in precedenza a proposito del tipo 1.

Alcune considerazioni quantitative sui cammini di solidificazione.

Una volta stabilito il diagramma di fusione di un sistema quaternario, si è in grado, in base alle considerazioni svolte, di tracciare il cammino di solidificazione di un miscuglio qualunque.

Noto il cammino di solidificazione, proponiamoci ora di trovare quali sono le quantità di liquido e di solido complessivo — o dei diversi solidi possibili — che costituiscono il miscuglio in un momento qualunque durante la solidificazione.

Occorre, a questo scopo, richiamarsi a quanto si è continuamente ripetuto fin dall'inizio dello svolgimento di queste considerazioni sui fenomeni di cristallizzazione nei sistemi quaternari.

I solidi che si depositano possono essere uno o più componenti puri, uno o più cristalli misti, o componenti puri e cristalli misti assieme, e la parte liquida del miscuglio può essere un liquido omogeneo o costituita di due strati: comunque, vale però sempre che i punti rappresentanti la composizione complessiva del solido, la composizione originaria del miscuglio, la composizione complessiva del liquido sono sopra una linea retta. Essi tre punti determinano sulla retta due segmenti di cui le lunghezze sono proporzionali alle quantità di liquido e di solido che costituiscono il miscuglio alla temperatura considerata. Se perciò si conoscono la quantità di miscuglio origiuario e le composizioni degli estremi di solido e di liquido della congiungente solido-miscuglio origiuario-liquido, con delle semplici

proporzioni si possono calcolare, oltre che le quantità di solido e di liquido totale, anche le quantità dei singoli solidi e liquidi presenti nel miscuglio solidificante, nel momento considerato.

In un diagramma quaternario rappresentato, ad es., in proiezione di Monge, le lunghezze di questi segmenti si possono facilmente misurare, ed il problema può considerarsi quindi a questo modo completamente risolto.

Ma si può operare rapidamente in maniera diversa, esprimendo le lunghezze dei due segmenti in funzione dei segmenti che rappresentano le percentuali dei tre punti di solido, miscuglio primitivo e liquido, e calcolando da essi le quantità dei vari solidi e liquidi che costituiscono il miscuglio in un dato momento.

Sia infatti $x_l x_p x_s$ la retta che congiunge i tre punti : x_l liquido, x_p miscuglio primitivo, x_s solido (fig. 16).

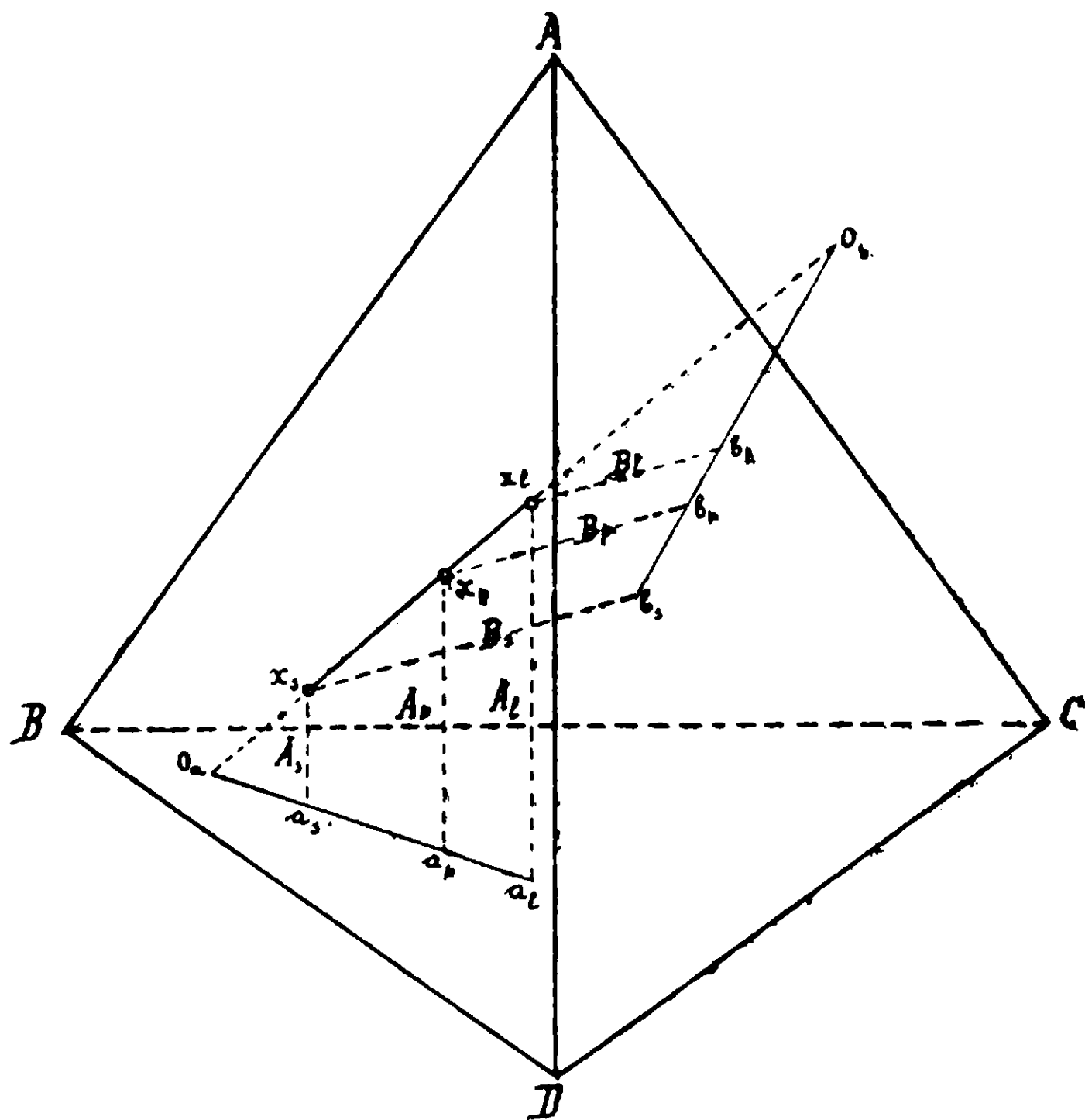



Fig. 16.

La quantità di liquido è $100 \frac{x_p x_s}{x_l x_s}$, e quella di solido $100 \frac{x_p x_l}{x_l x_s}$.

Dai tre punti x_l, x_p, x_s abbassiamo le perpendicolari sulla fac-

cia opposta al vertice A, $x_l a_l$, $x_p a_p$, $x_s a_s$. Esse danno le percentuali di A nei tre punti. Se si ripetesse la costruzione per le percentuali di tutti e quattro i componenti dei tre punti, si vedrebbe che le figure che si ottengono sono di due tipi: in uno la percentuale di un dato componente è maggiore nel punto di liquido che in quello di solido, nell'altro si verifica l'inverso.

Questi due tipi possibili sono rappresentati nella figura: i tre punti, come si vede, sono tali che in essi le percentuali in A sono nel liquido maggiore che nel solido, $A_l > A_s$, e le percentuali in B sono nel liquido minori che nel solido, $B_l < B_s$.

La retta $x_l\, x_p\, x_s$ incontra in O_a il piano della faccia opposta ad A, ed in O_b il piano della faccia opposta a B.

Confrontando ora i triangoli simili $O_a\, x_s\, a_s$, $O_a\, x_p\, a_p$, $O_a\, x_l\, a_l$ si ha:

$$\frac{x_s\, x_p}{O_a\, x_s} = \frac{A_p - A_s}{A_s} \quad (1)$$

$$\frac{x_s\, x_l}{O_a\, x_s} = \frac{A_l - A_s}{A_s} \quad (2),$$

da cui, dividendo (1) per (2):

$$\frac{x_s\, x_p}{x_s\, x_l} = \frac{A_p - A_s}{A_l - A_s} \quad (3).$$

D'altra parte, confrontando i triangoli simili $O_b\, x_l\, b_l$, $O_b\, x_p\, b_p$, $O_b\, x_s\, b_s$, si ricava:

$$\frac{x_p\, x_s}{O_b\, x_p} = \frac{B_s - B_p}{B_p} \quad (4)$$

$$\frac{x_l\, x_s}{O_b\, x_l} = \frac{B_s - B_l}{B_l} \quad (5),$$

e dividendo (4) per (5), e tenendo conto che $\frac{O_b\, x_l}{O_b\, x_s} = \frac{B_l}{B_p}$ si ha:

$$\frac{x_p\, x_s}{x_l\, x_s} = \frac{B_s - B_p}{B_s - B_l} \quad (6).$$

Ora, (3) e (6) sono eguali fra loro; se perciò si confrontano con l'espressione $100\ \frac{x_p\, x_s}{x_l\, x_s}$, che dà la quantità di liquido x_l, si ha che questa stessa quantità si può esprimere nei due modi seguenti:

$$\text{liq. } x_l = 100\ \frac{A_p - A_s}{A_l - A_s} \quad (7),$$

se la percentuale di A è nel liquido > che nel solido, e

$$\text{liq. } x_l = 100\ \frac{B_s - B_p}{B_s - B_l} \quad (8),$$

se la percentuale di B è nel liquido < che nel solido.

La quantità di solido x_s sarà parimenti espressa in funzione delle percentuali in A o in B, dalle formole seguenti :

$$\text{sol. } x_s = 100 \frac{A_l - A_p}{A_l - A_s} \quad (9)$$

$$\text{sol. } x_s = 100 \frac{B_p - B_l}{B_s - B_l} \quad (10)$$

Queste formule valgono nella maniera più generale, e possono perciò essere adoperate per stabilire le quantità di solido e di liquido presenti in funzione delle percentuali di uno qualunque dei componenti del miscuglio, qualunque sia la natura dei costituenti del solido complessivo, componenti puri o cristalli misti.

Nei diversi intervalli di solidificazione, come si sa. non tutti e quattro i componenti fanno parte del solido che si depone — tranne il caso, naturalmente, che del solido facciano parte cristalli misti quaternari —; se allora, per stabilire le quantità di liquido e solido presenti ci si vuol servire delle variazioni di percentuale dei componenti che non si separano, le formole sopra indicate si semplificano. Essendo in questo caso = 0 la percentuale nel solido del componente che non si separa, le (7) e (9) diventano rispettivamente:

$$\text{liq. } x_l = 100 \frac{A_p}{A_l} \quad (11)$$

$$\text{sol. } x_s = 100 \frac{A_l - A_p}{A_s} \quad (12).$$

Concludendo si ha dunque che, dalla variazione di percentuale che subisce un componente qualunque, si può in un momento qualsiasi durante la solidificazione calcolare le quantità di liquido e di solido che costituiscono un dato miscuglio quaternario, e quindi dei singoli solidi e liquidi che entrano a costituire il solido ed il liquido complessivo.

Applichiamo ora queste considerazioni ad un caso concreto per mostrare la validità ed il modo di servirsi delle formole ricavate. In fig. 17 è riprodotto in proiezione di Monge lo schema di un sistema quaternario in cui i solidi possibili sono A, B, D puri, e C che può contenere fino al 20 % di D in soluzione solida.

Sia $xx_1x_2x_3 — x'x'_1x'_2x'_3$ il cammino di solidificazione di un miscuglio x-x' che separa prima cristalli misti (CD), poi (A + CD) e in ultimo A + B + (CD). Supponendo di partire da 100 gr. di miscuglio x-x' liquido, calcoliamoci le quantità di liquido e di solido presenti

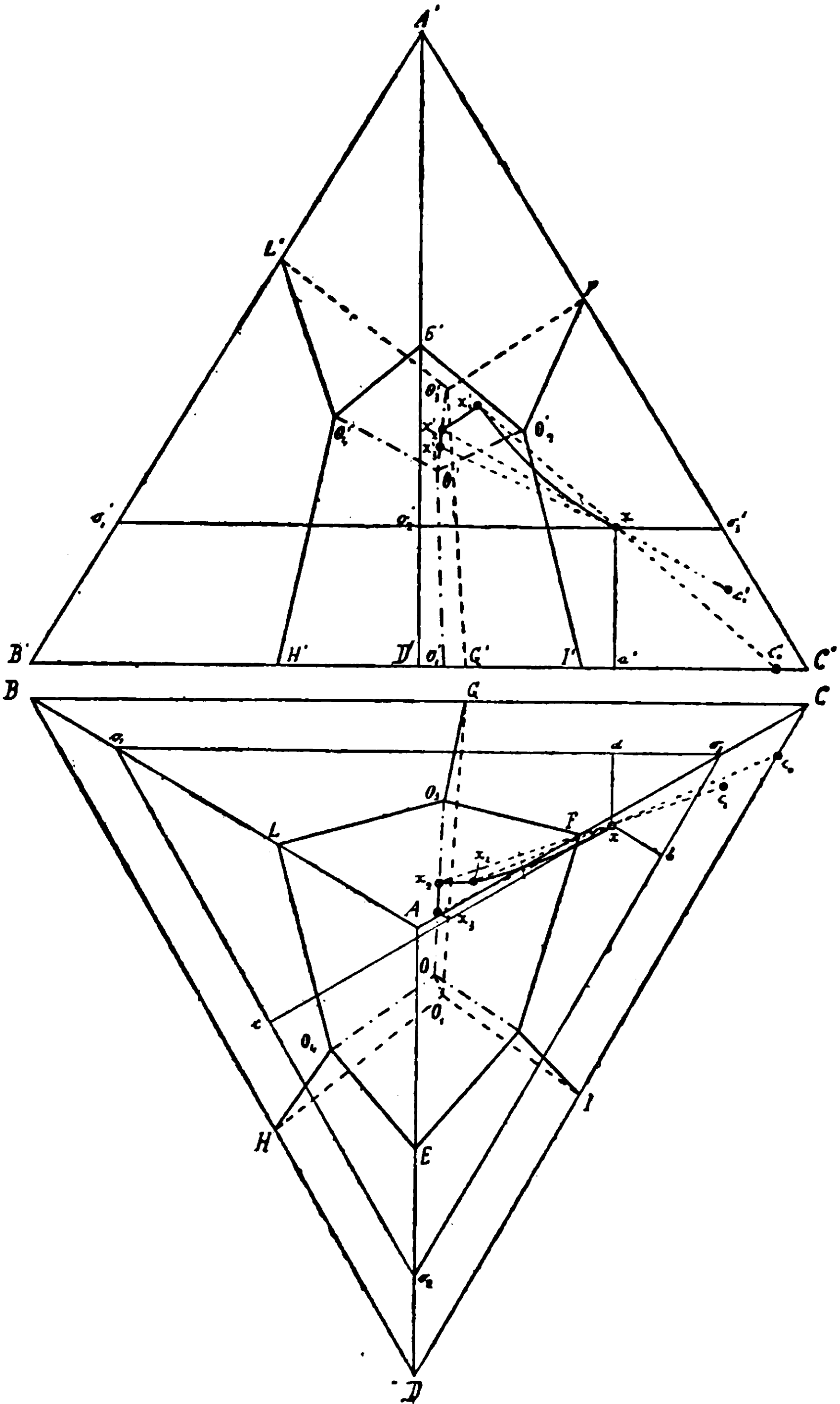



FIG. 17.

all'inizio delle separazioni secondaria e terziaria rispettivamente in x_1-x'_1 e x_2-x'_2.

Le percentuali di x-x' si possono facilmente leggere nella figura dove è eseguita la costruzione per stabilirle; esse sono:

A	B	C	D
22	8,5	58,5	11

Le percentuali di x_1 - x'_1 sono:

40,5	15,6	30,4	13,5.

Ed infine le percentuali di c_0-c'_0 (punto di solido corrispondente a x_1 - x'_1) sono:

0	0	92	8

Il calcolo della quantità di liquido si può ora fare in quattro modi diversi:

1° facendo il rapporto tra i due segmenti x'-c'_0 e x'_1-c'_0, oppure x-c_0 e x_1-c_0;

2° applicando la (11) alle variazioni di percentuale di A e di B, che non si separano in questo primo intervallo di solidificazione;

3° applicando la (7) alla variazione di percentuale di D, che fa parte del solido e nel liquido è contenuto in quantità maggiore che nel solido;

4° applicando infine la (8) alla variazione di percentuale di C, che fa parte del solido assieme a D, ma che, a differenza di D, è contenuto nel liquido in quantità minore che nel solido.

In ciascuno di questi casi si ha rispettivamente:

$$1^\circ \text{ liq. } x_1 = 100 \frac{27,9}{51,5} = 100 \frac{23}{42,5} = 54 \text{ gr.}$$

$$2^\circ \text{ liq. } x_1 = 100 \frac{22}{40,5} = 100 \frac{8,5}{15,6} = 54 \text{ gr.}$$

$$3^\circ \text{ liq. } x_1 = 100 \frac{11-8}{13,5-8} = 54 \text{ gr.}$$

$$4^\circ \text{ liq. } x_1 = 100 \frac{92-58,5}{92-30,4} = 54 \text{ gr.}$$

Per una qualunque di queste vie si arriva perciò sempre allo stesso risultato.

Se 54 gr. sono di liquido, 46 saranno i gr. di solido di composizione c'_0, e perciò nel solido si avranno gr. 42,32 di C e 3,68 di D.

Da x_1-x'_1 a x_2-x'_2 si separano: A e cristalli misti (CD).

Le percentuali di x-x' sono:

	A	B	C	D
	22	8,5	58,5	11;
quelle di $x_2 - x'_2$:				
	37	21	28	14;
quelle di $c_1 - c'_1$ (solido corrispondente a $x_2 - x'_2$):				
	12	0	79	9

Anche qui possiamo fare il calcolo come prima.

Il rapporto fra i segmenti $\frac{x'c'_1}{x'_2c'_1}$ e $\frac{xc_1}{x_2c_1}$ dà 40 gr. di liq. x_2; e il rapporto fra le percentuali di B, che non compare ancora nel solido, dà: liq. $x_2 = 100 \frac{8,5}{21} = 40$ gr.

Applicando la (7) alle percentuali di A e di D che si depositano e sono contenuti nel liquido in quantità maggiore che nel solido si ha:

$$\text{liq. } x_2 = 100 \frac{22-12}{37-12} = 100 \frac{11-9}{14-9} = 40 \text{ gr.};$$

ed infine la (8) alle percentuali di C che pure si separa, mentre però la sua percentuale diminuisce nel liquido, si ha:

$$\text{liq. } x_2 = 100 \frac{79-58,5}{79-28} = 40 \text{ gr.}$$

Anche in questo caso perciò si arriva sempre allo stesso risultato.

Il solido in x_2 peserà 60 gr. e sarà composto gr. di 7,2 di A, gr. 47,40 di C, gr. 5,4 di D. Da x_1 ad x_2 si sono quindi separati gr. 7,2 di A. 5,08 di C, 1,72 di D.

Da x_2 ad x_3 si possono infine ripetere i calcoli allo stesso modo.

II.

Le leghe quaternarie di nichel-rame-oro-argento

(con P. de Cesaris, C. Mazzetti e U. Perret)

Leghe binarie e ternarie.

Le leghe binarie dei quattro metalli Ni, Cu, Au, Ag sono state accuratamente studiate, ed il loro comportamento è ben noto. Le caratteristiche dei rispettivi diagrammi di fusione sono riassunte nei lavori che de Cesaris ha eseguito, per mio consiglio, sulle leghe ternarie di Ni—Cu—Ag, Ni—Cu—Au, Ni—Au—Ag, e ad essi ri-

mando il lettore [1]. Nelle note del de Cesaris sono riportate anche esperienze sui sistemi binari limiti, oltre che sui ternari, in maniera che i valori assunti come caratteristici per i vari sistemi binari risultano ben confrontabili con tutti gli altri risultati da noi ottenuti per le leghe ternarie e quaternarie.

Dei quattro sistemi ternari che comprendono il nostro quaternario, uno solo era stato studiato quando ho incominciato queste ricerche: il sistema Cu—Au—Ag, di cui Jänecke aveva dato il diagramma di fusione [2]. Occorreva perciò studiare gli altri tre prima di passare all'esame delle leghe quaternarie.

Questo studio, come ho detto, ha compiuto il de Cesaris, e i diagrammi relativi sono già resi noti.

Ne ricordo brevemente le caratteristiche salienti.

La superficie di inizio di solidificazione nel sistema Ni—Cu—Ag presenta una estesa lacuna di miscibilità allo stato liquido, la quale, partendo dal lato Ni—Ag si addentra nel triangolo fin verso il 60 % di Cu. Dall'eutettico Cu—Ag, a 778°, parte una curva di equilibrio univariante la quale sale dalla temperatura eutettica verso temperature superiori: il suo decorso è però molto breve. Cristalli misti ternari esistono in una misura molto limitata, ed il campo di miscibilità solida si può approssimativamente ammettere compreso fra il lato Ni—Cu e la congiungente Ni col punto del lato Cu—Ag che dà la composizione della soluzione solida binaria di Cu e Ag, satura di Ag. Il secondo solido che si separa sulla curva univariante è praticamente costituito da cristalli misti binari di Ag saturi di Cu.

Anche la superficie di liquidus del sistema Ni—Au—Ag è interrotta da una lacuna di miscibilità che si spinge dal lato Ni—Ag fin verso il 50-60 % di Au. La curva di equilibrio univariante, che parte dall'eutettico Ni—Au a 950°, è qui bene sviluppata; essa attraversa tutto il triangolo e va a finire in prossimità del vertice Ag, dove viene praticamente a trovarsi, a 961°, l'eutettico Ni—Ag. La temperatura lungo essa curva presenta un massimo a circa 1000°. I solidi che si separano lungo di essa sono cristalli misti praticamente binari di Ni—Au e cristalli misti ternari di Au—Ag—Ni. Il campo di miscibilità solida ternaria si può anche qui ammettere approssimativamente compreso fra il lato Au—Ag e la congiungente il

(1) Gazz. Chim. it., *43*, **II, 365, 009 (1913)**; id. id. *44*, **I, 27 (1914)**.
(2) Metallurgie, *8*, **597** (1910).

punto del lato Au—Ni che dà la composizione della soluzione solida binaria satura di Ni col vertice Ag.

I limiti che così si attribuiscono alla miscibilità solida in Ni—Cu—Ag e in Ni—Au—Ag possono sembrare un po' arbitrari; ma per i nostri scopi non ha importanza una precisione maggiore.

Infine, nel sistema Ni—Cu—An si ha miscibilità completa allo stato liquido e parziale allo stato solido. Lungo la curva di equilibrio univariante che parte dall'eutettico binario Ni—Au si separano due soluzioni solide ternarie sature.

Il diagramma di fusione delle leghe di Cu—Au—Ag, come ho detto, era stato già studiato da Jänecke. A meglio rendere confrontabili fra loro tutto quest'insieme non indifferente di risultati sperimentali, ho creduto però opportuno ripeterne l'esame, per avere tutto un complesso omogeneo di dati sulle leghe binarie, ternarie e quaternarie, i quali permettessero di trarre conclusioni sicure.

Riporto qui appresso i risultati delle esperienze eseguite sulle leghe ternarie di Cu — Au — Ag.

I metalli adoperati in queste esperienze e in quelle sulle leghe quaternarie sono stati: nichel « chemisch rein » di de Haën, rame elettrolitico, oro e argento entrambi a 1000/1000.

Le esperienze sono state eseguite nel solito forno tubolare Tammann, fondendo le leghe ternarie in provette cilindriche di carbone, e le quaternarie in provette di porcellana. Durante tutto il tempo dell'esperienza passava per la provetta una lenta corrente di azoto.

La lettura delle temperature si faceva di 5° in 5°.

Le esperienze sono state fatte partendo da una lega di composizione determinata e preparando da essa le altre con opportune aggiunte. Si partiva da leghe iniziali di 20 grammi. e si continuava nelle aggiunte fino a raggiungere il peso di 40 grammi.

Leghe ternarie di rame - oro - argento. — I risultati delle esperienze sono riassunti nella tabella seguente:

TABELLA I.

Num. d'ordine	Composizione in percento in peso			Temp. di separaz. di un solido		Temp. di separaz. di due solidi	
	Cu	Au	Ag	iniziali	finali	iniziali	finali
1	5	90	5	982°	964°	—	—
2	10	85	5	925	904	—	—
3	15	80	5	898	888	—	—
4	20	75	5	886	878	—	—
5	25	70	5	892	880	—	—
6	30	65	5	900	880	—	—
7	35	60	5	906	880	—	—
8	40	55	5	916	900	—	—
9	45	50	5	930	905	—	—
10	50	45	5	946	930	—	—
11	55	40	5	960	920	—	—
12	60	35	5	975	942	—	—
13	65	30	5	988	950	—	—
14	70	25	5	1002	968	—	—
15	75	20	5	1018	988	—	—
16	80	15	5	1090	1000	—	—
17	85	10	5	1045	—	—	—
18	90	5	5	1052	—	—	—
19	10	80	10	922	910	—	—
20	20	70	10	878	864	—	—
21	30	60	10	886	862	—	—
22	40	50	10	905	865	—	—
23	50	40	10	950	870	—	—
24	60	30	10	960	—	—	—
25	70	20	10	988	—	775°	—
26	80	10	10	1008	—	774	—
27	10	70	20	912	890	—	—
28	20	60	20	848	830	—	—
29	30	50	20	850	800	—	—
30	40	40	20	870	—	784	—
31	50	30	20	908	—	782	—
32	60	20	20	934	—	780	—
33	70	10	20	958	—	778	—
34	10	60	30	902	890	—	—
35	20	50	30	822	802	—	—
36	30	40	30	816	—	794	790°
37	40	30	30	848	—	780	—
38	50	20	30	878	—	776	770
39	60	10	30	913	—	778	—
40	10	50	40	898	825	—	—
41	20	40	40	810	—	795	785
42	30	30	40	795	—	780	—

Num. d'ordine	Composizione in percento in peso			Temp. di separaz. di un solido		Temp. di separaz. di due solidi	
	Cu	Au	Ag	iniziali	finali	iniziali	finali
43	40	20	40	826°	—	780°	770°
44	50	10	40	870	—	778	770
45	10	40	50	890	—	—	—
46	20	30	50	806	—	780	—
47	30	20	50	789	—	780	772
48	40	10	50	820	—	778	—
49	10	30	60	888	—	784	780
50	20	20	60	812	—	778	774
51	30	10	60	785	—	778	—
52	10	20	70	884	—	776	—
53	20	10	70	812	—	779	—
54	10	10	80	880	—	774	—

Gli effetti termici durante la solidificazione sono ben netti, e perciò le temperature di equilibrio riportate nella tabella hanno un alto grado di sicurezza. Anche le temperature finali di solidificazione, che di solito si rilevano molto male sulle curve di raffreddamento, erano nel caso presente quasi sempre nettamente determinabili.

La separazione secondaria, nei miscugli vicini al lato Cu-Ag, e quindi poveri in oro, si compie quasi a temperatura costante, in maniera che riesce impossibile distinguere una temperatura iniziale e una finale di solidificazione. A mano a mano che ci si allontana dal lato Cu-Ag, e quindi cresce il contenuto in Au delle leghe, cresce l'intervallo di separazione secondaria, e diventa così apprezzabile la differenza fra la temperatura a cui incomincia e quella a cui finisce la solidificazione secondaria. Perciò la mancanza di indicazioni nella tabella circa la temperatura finale di solidificazione significa che nelle leghe relative essa si compie a temperatura costante, che è quella indicata per l'inizio del secondo gomito.

Solo in qualche lega nelle vicinanze della linea di lacuna, dove l'intervallo di separazione secondaria è massimo, è riuscito difficile apprezzare la temperatura di fine della solidificazione, e perciò non è riportata la temperatura corrispondente.

Con i dati della tabella si possono costruire i diagrammi delle

due superficie di inizio e di fine della solidificazione, riprodotti nelle figure 18 e 19.

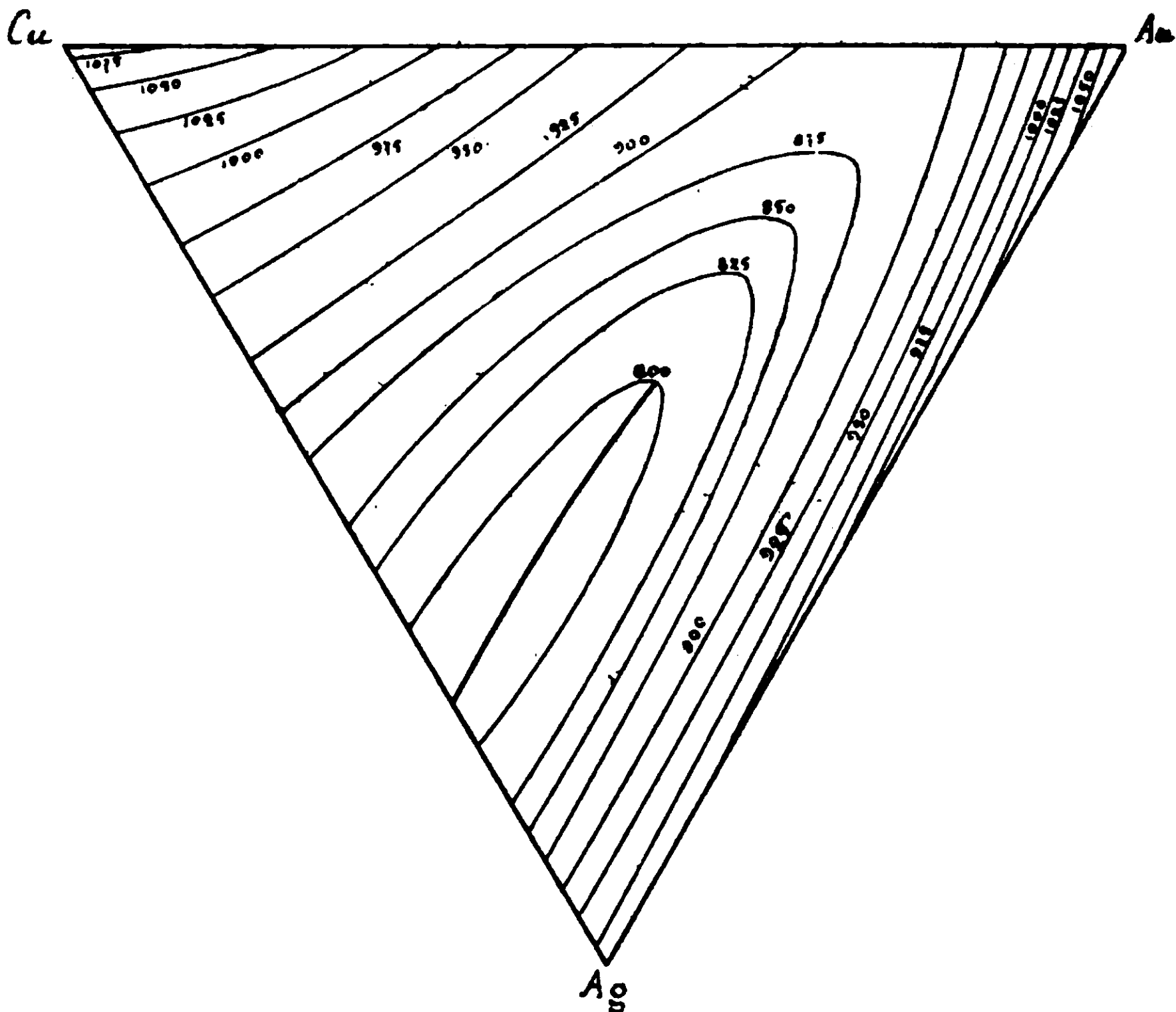



Fig. 18.

In fig. 18 sono segnate le isoterme di 25° in 25°. L'accordo con i risultati di Jänecke non potrebbe essere migliore: la sola differenza è nella linea limite di lacuna che ha nel nostro diagramma una posizione leggermente diversa. Riflettendo che Jänecke ha operato con non più di 20 gr. di metallo, mentre noi ne abbiamo impiegato sino a 40, è giusto ritenere più attendibili i nostri risultati.

Nel diagramma la linea di equilibrio univariante è disegnata con tratto grosso continuo.

Nella fig. 19 sono disegnate le isoterme di fine di solidificazione di 50° in 50°. Nell'interno della linea di lacuna le isoterme non sono state disegnate, essendo impossibile definire con precisione la direzione di esse rette, stante la piccola differenza di temperatura

che intercede fra l'eutettico Cu-Ag (778°) e il punto limite della linea di lacuna (circa 800°). Se la direzione di queste rette si potesse stabilire con precisione, esse sarebbero rette di coniugazione, e le

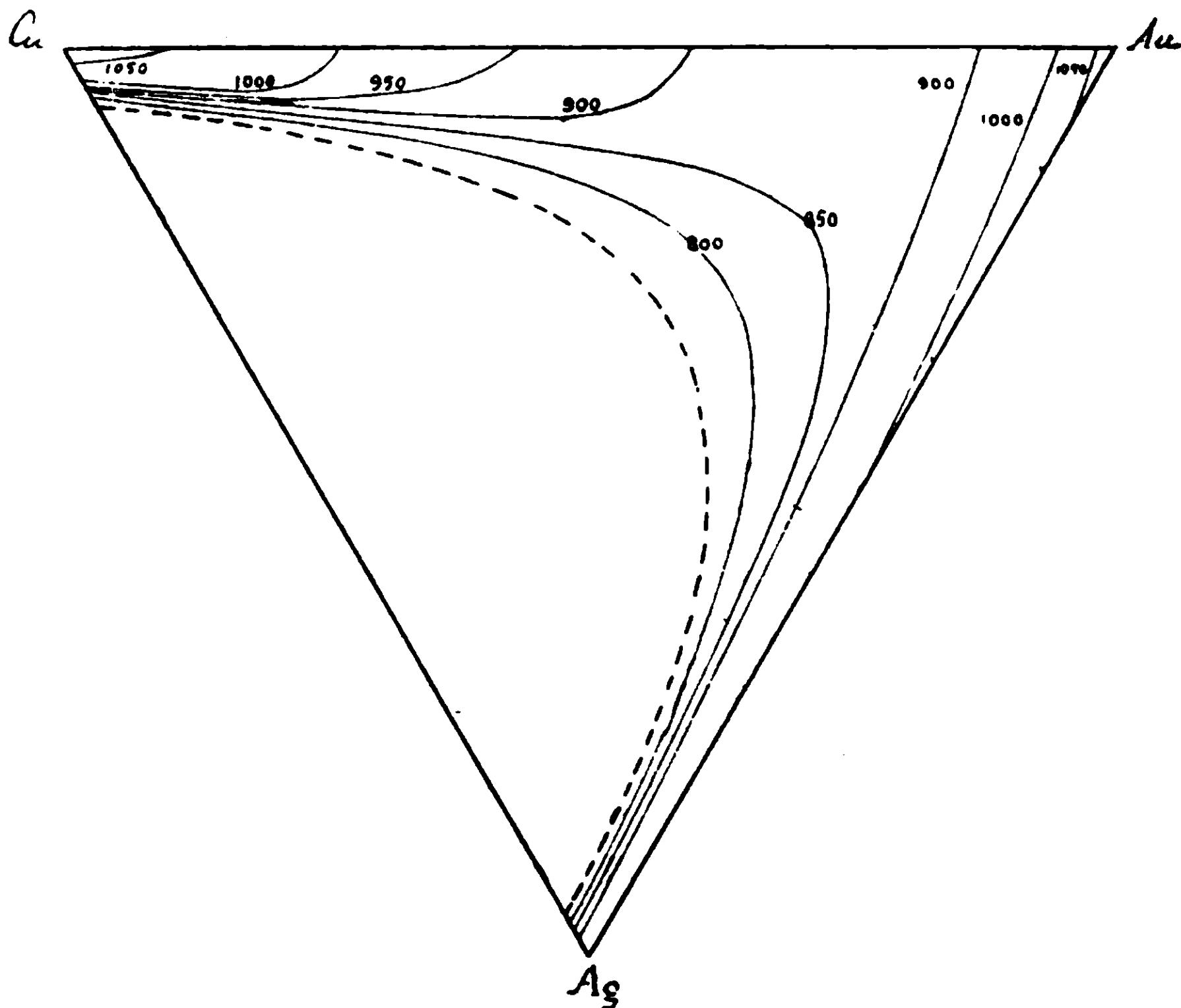



Fig. 19.

composizioni delle intersezioni di esse con la linea di lacuna indicherebbero le composizioni dei solidi che, alla temperatura di essa isoterma, sono in equilibrio con i liquidi della curva di equilibrio univariante.

Sovrapponendo la fig. 18 alla 19 si può avere un'idea dello posizione reciproca che le due superficie di equilibrio occupano nello spazio. Tra esse due superficie se ne trova un'altra che contiene le temperature di inizio di separazione di due solidi, la quale è data dalla serie di tutti i lati minori dei successivi triangoli di corrispondenza due solidi — un liquido.

La struttura di queste leghe è quale si può dedurre dal diagramma: quelle interne alla linea di lacuna constano di due componenti, il solido primario e l'eutettico secondario, quelle esterne risultano di un solo solido, sebbene molte volte esso non appaia omogeneo per il solito difetto di equilibrio tra massa fusa e corpo di fondo durante la solidificazione.

Nella tavola I la fig. 1 riproduce la struttura della lega Nr. 23 (attacco con acqua regia diluita). Il costituente è uno solo, sebbene a prima vista sembri che siano due. La parte scura non è altro che il contorno ricco di rame dei cristalli di soluzione solida di cui il nucleo, ricco di oro, è meno attaccabile. Col crescere del contenuto in oro cresce la omogeneità delle leghe, e l'azione prolungata del reattivo attacca qua e là la superficie del metallo senza però mettere in luce nuovi costituenti.

La fig. 2 riproduce la struttura della lega Nr. 42 che contiene meno oro della precedente (attacco con acido nitrico diluito). Il costituente primario, ricco di rame, è facilmente attaccato e appare in scuro. L'eutettico invece è il costituente chiaro, meno attaccato dei cristalli primari, e a grana molto sottile.

La fig. 3 infine riproduce la struttura della lega Nr. 51 (attacco con acido nitrico diluito). Essa è vicinissima alla curva di equilibrio univariante, e perciò la separazione primaria è in essa molto scarsa. Quasi tutta la lega risulta di eutettico molto ben formato.

Leghe quaternarie.

La lacuna liquida che compare nella serie binaria Ni-Ag si continua, come si è visto, per un esteso tratto in entrambi i sistemi ternari Ni-Cu-Ag e Ni-Au-Ag, che hanno Ni-Ag per uno dei sistemi binari limiti. È a prevedersi perciò che, anche nelle miscele quaternarie si avrà una certa zona in cui i miscugli che vi sono compresi si scindono allo stato liquido in due strati, e che quindi il nostro sistema quaternario verrà ad avere le caratteristiche del tipo 6 avanti illustrato.

Si tratta ora di vedere se il comportamento di essi miscugli durante la solidificazione sia quello che è stato indicato, e come da esso comportamento si possa arrivare a stabilire nell'interno del tetraedro il limite della zona di lacuna liquida.

A questo scopo sono state studiate otto serie di leghe quaternarie contenenti ogni serie una quantità costante di nichel e crescente da 10 a 80 %: immaginando cioè un tetraedro col vertice Ni in alto, e i tre vertici Cu, Au, Ag in basso sono state studiate sezioni di esso ottenute con piani paralleli alla base.

Le esperienze sono state fatte con i metalli e nel modo sopra indicati.

Nelle tabelle che seguono sono riportati i risultati delle esperienze separatamente per ciascuna sezione a contenuto costante di nichel.

TABELLA II.

Sezione al 10 % di Ni.

N. d'ordine	Composizione in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificaz.
	Ni	Cu	Au	Ag			
1	10	5	80	5	962°	—	—
2	10	10	75	5	965	—	—
3	10	15	70	5	968	—	—
4	10	20	65	5	975	—	—
5	10	25	60	5	984	—	—
6	10	30	55	5	995	—	—
7	10	35	50	5	1007	—	—
8	10	40	45	5	1022	—	—
9	10	45	40	5	1038	—	—
10	10	50	35	5	1048	—	—
11	10	55	30	5	1065	—	—
12	10	60	25	5	1074	—	—
13	10	65	20	5	1084	—	—
14	10	70	15	5	1088	—	—
15	10	75	10	5	1092	—	—
16	10	80	5	5	1110	—	—
17	10	5	75	10	965	925°	—
18	10	10	70	10	975	905	760°
19	10	15	65	10	985	895	770
20	10	20	60	10	1005	—	776
21	10	25	55	10	1010	895	—
22	10	30	50	10	1012	—	—
23	10	35	45	10	1018	—	—
24	10	40	40	10	1022	—	—
25	10	45	35	10	1028	890	—
26	10	50	30	10	1038	900	780
27	10	55	25	10	1050	—	—
28	10	60	20	10	1058	860	780
29	10	65	15	10	1065	840	775
30	10	70	10	10	1075	820	780
31	10	75	5	10	1092	815	780
32	10	5	65	20	1050	930	780
33	10	10	60	20	1055	900	785
34	10	15	55	20	1060	850	785
35	10	20	50	20	1062	836	782
36	10	25	45	20	1065	826	784
37	10	30	40	20	1070	816	780
38	10	35	35	20	1075	804	780
39	10	40	30	20	1065	800	775
40	10	45	25	20	1067	790	778

N. d'ordine	Composizione in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificaz.
	Ni	Cu	Au	Ag			
41	10	50	20	20	1070°	—	780°
42	10	55	15	20	1068	—	785
43	10	60	10	20	1078	—	780
44	10	65	5	20	1080	—	782
45	10	5	55	30	1168	948°	785
46	10	10	50	30	1175	904	780
47	10	15	45	30	1170	856	780
48	10	20	40	30	1162	826	775
49	10	25	35	30	1148	816	785
50	10	30	30	30	1135	806	782
51	10	35	25	30	1115	802	784
52	10	40	20	30	1105	795	780
53	10	45	15	30	1108	—	786
54	10	50	10	30	1100	—	782
55	10	55	5	30	1102	—	785
56	10	5	45	40	1260	944	778
57	10	10	40	40	1255	895	780
58	10	15	35	40	1245	855	778
59	10	20	30	40	1225	829	784
60	10	25	25	40	1200	820	780
61	10	30	20	40	1180	805	778
62	10	35	15	40	1162	795	778
63	10	40	10	40	1148	792	780
64	10	45	5	40	1136	794	780
65	10	5	35	50	1295	944	778
66	10	10	30	50	1285	890	785
67	10	15	25	50	1280	850	785
68	10	20	20	50	1265	825	786
69	10	25	15	50	1245	815	775
70	10	30	10	50	1205	805	778
71	10	35	5	50	1190	792	785
72	10	5	25	60	1340	925	780
73	10	10	20	60	1330	885	780
74	10	15	15	60	1320	848	776
75	10	20	10	60	1305	835	783
76	10	25	5	60	1265	830	778
77	10	5	15	70	1378	925	780
78	10	10	10	70	1350	885	776
79	10	15	5	70	1325	830	770
80	10	5	5	80	1385	900	776

Tabella III.

Sezione al 20 % di Ni.

N. d'ordine	Composizione in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solide	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificaz.
	Ni	Cu	Au	Ag			
81	20	5	70	5	1025°	945°	—
82	20	10	65	5	1035	940	—
83	20	15	60	5	1065	940	—
84	20	20	55	5	1090	945	—
85	20	25	50	5	1100	955	—
86	20	30	45	5	1120	960	—
87	20	35	40	5	1128	980	—
88	20	40	35	5	1135	—	—
89	20	45	30	5	1142	—	—
90	20	50	25	5	1150	—	—
91	20	55	20	5	1155	—	—
92	20	60	15	5	1158	—	—
93	20	35	10	5	1162	—	—
94	20	70	5	5	1172	—	—
95	20	5	65	10	1095	920	—
96	20	10	60	10	1120	900	—
97	20	15	55	10	1130	—	—
98	20	20	50	10	1185	900	—
99	20	25	45	10	1138	—	—
100	20	30	40	10	1142	—	—
101	20	35	35	10	1144	—	—
102	20	40	30	10	1142	—	—
103	20	45	25	10	1144	—	—
104	20	50	20	10	1152	—	—
105	20	55	15	10	1155	—	—
106	20	60	10	10	1160	-	—
107	20	65	5	10	1170	—	—
108	20	5	55	20	1175	920	780°
109	20	10	50	20	1185	880	780
110	20	15	45	20	1195	875	770
111	20	20	40	20	1210	850	788
112	20	25	35	20	1208	825	—
113	20	30	30	20	1205	810	778
114	20	35	25	20	1195	800	775
115	20	40	20	20	1188	—	792
116	20	45	15	20	1180	—	795
117	20	50	10	20	1175	—	795
118	20	55	5	20	1172	—	792
119	20	5	45	30	1255	940	778
120	20	10	40	30	1268	900	778

N. d'ordine	Composizione in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificaz.
	Ni	Cu	Au	Ag			
121	20	15	35	30	1270°	880°	765°
122	20	20	30	30	1260	850	—
123	20	25	25	30	1248	825	782
124	20	30	20	30	1230	805	775
125	20	35	15	30	1215	795	775
126	20	40	10	30	1212	—	790
127	20	45	5	30	1215	—	770
128	20	5	35	40	1300	940	—
129	20	10	30	40	1298	900	770
130	20	15	25	40	1292	885	—
131	20	20	20	40	1290	845	—
132	20	25	15	40	1288	820	768
133	20	30	10	40	1270	805	778
134	20	35	5	40	1255	790	—
135	20	5	25	50	1345	940	—
136	20	10	20	50	1338	895	—
137	20	15	15	50	1330	870	—
138	20	20	10	50	1315	835	770
139	20	25	5	50	1300	—	770
140	20	5	15	60	1375	930	770
141	20	10	10	60	1365	895	770
142	20	15	5	60	1355	860	770
143	20	5	5	70	1395	910	775

TABELLA IV.

Sezione al 30 °/₀ di Ni

N. d'ordine	Composizione in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificaz.
	Ni	Cu	Au	Ag			
144	30	5	60	5	1095°	—	—
145	30	10	55	5	1125	—	—
146	30	15	50	5	1160	—	—
147	30	20	45	5	1180	—	—
148	30	25	40	5	1195	—	—
149	30	30	35	5	1198	—	—
150	30	35	30	5	1200	—	—
151	30	40	25	5	1202	—	—
152	30	45	20	5	1205	—	—
153	30	50	15	5	1208	—	—
154	30	55	10	5	1210	—	—
155	30	60	5	5	1220	—	—
156	30	5	55	10	1172	920°	—
157	30	10	50	10	1185	900	—
158	30	5	45	10	1200	895	778°
159	30	20	40	10	1205	880	—
160	30	25	35	10	1210	—	—
161	30	30	30	10	1212	—	—
162	30	35	25	10	1215	—	—
163	30	40	20	10	1208	—	—
164	30	45	15	10	1205	—	—
165	30	50	10	10	1208	—	—
166	30	55	5	10	1224	—	—
167	30	5	45	20	1270	940	786
168	30	10	40	20	1275	895	—
169	30	15	35	20	1280	870	—
170	30	20	30	20	1282	860	770
171	30	25	25	20	1275	840	770
172	30	30	20	20	1272	815	780
173	30	35	15	20	1270	805	780
174	30	40	10	20	1255	802	780
175	30	45	5	20	1235	800	770
176	30	5	35	30	1305	945	785
177	30	10	30	30	1308	885	768
178	30	15	25	30	1312	870	780
179	30	20	20	30	1310	845	780
180	30	25	15	30	1308	822	770
181	30	30	10	30	1295	815	778
182	30	35	5	30	1285	805	778
183	30	5	25	40	1350	930	780
184	30	10	20	40	1348	880	785
185	30	15	15	40	1345	860	774
186	30	20	10	40	1335	845	770
187	30	25	5	40	1315	820	780
188	30	5	15	50	1375	920	780
189	30	10	10	50	1370	885	—
1			5	50	360	850	780

TABELLA V.

Sezione al 40 % di Ni.

N. d'ordine	Composizione in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature finali di solidificaz.
	Ni	Cu	Au	Ag			
192	40	5	50	5	1200°	900°	772°
193	40	10	45	5	1210	905	782
194	40	15	40	5	1216	925	770
195	40	20	35	5	1220	—	—
196	40	25	30	5	1230	—	—
197	40	30	25	5	1240	—	—
198	40	35	20	5	1250	—	—
199	40	40	15	5	1260	—	—
200	40	45	10	5	1265	—	—
201	40	50	5	5	1262	—	—
202	40	5	45	10	1230	900	—
203	40	10	40	10	1245	890	770
204	40	15	35	10	1250	850	770
205	40	20	30	10	1255	840	780
206	40	25	25	10	1257	820	772
207	40	30	20	10	1258	810	775
208	40	35	15	10	1255	800	780
209	40	40	10	10	1262	800	775
210	40	45	5	10	1258	800	768
211	40	5	35	20	1305	—	—
212	40	10	30	20	1310	875	780
213	40	15	25	20	1312	850	780
214	40	20	20	20	1310	825	775
215	40	25	15	20	1308	812	770
216	40	30	10	20	1300	810	775
217	40	35	5	20	1298	805	780
218	40	5	25	30	1345	940	780
219	40	10	20	30	1342	890	780
220	40	15	15	30	1338	855	780
221	40	20	10	30	1330	830	780
222	40	25	5	30	1322	820	780
223	40	5	15	40	1375	935	775
224	40	10	10	40	1372	890	785
225	40	15	5	40	1370	855	772
226	40	5	5	50	1400	920	778

Tabella VI.

Sezione al 50 % di Ni.

N. d'ordine	Composizione in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido
	Ni	Cu	Au	Ag	
227	50	5	40	5	1265°
228	50	10	35	5	1270
229	50	15	30	5	1272
230	50	20	25	5	1280
231	50	25	20	5	1285
232	50	30	15	5	1295
233	50	35	10	5	1292
234	50	40	5	5	1295
235	50	5	35	10	1285
236	50	10	30	10	1306
237	50	15	25	10	1308
238	50	20	20	10	1308
239	50	25	15	10	1306
240	50	30	10	10	1304
241	50	35	5	10	1302
242	50	5	25	20	1340
243	50	10	20	20	1342
244	50	15	15	20	1346
245	50	20	10	20	1342
246	50	25	5	20	1332
247	50	5	15	30	1375
248	50	10	10	30	1375
249	50	15	5	30	1372
250	50	5	5	40	1400

Tabella VII.

Sezione al 60 % di Ni.

251	60	5	30	5	1310°
252	60	10	25	5	1325
253	60	15	20	5	1335
254	60	20	15	5	1345
255	60	25	10	5	1348
256	60	30	5	5	1340
257	60	5	25	10	1335
258	60	10	20	10	1336
259	60	15	15	10	1338
260	60	20	10	10	1338
261	60	25	5	10	1336
262	60	5	15	20	1370
263	60	10	10	20	1370
264	60	15	5	20	1368
265	60	5	5	30	1395

TABELLA VIII.

Sezione al 70 °/₀ di Ni.

N. d'ordine	Composizione in percento in peso				Temperature iniziali di separazione di un solido
	Ni	Cu	Au	Ag	
266	70	5	20	5	1352°
267	70	10	15	5	1365
268	70	15	10	5	1368
269	70	20	5	5	1364
270	70	5	15	10	1365
271	70	10	10	10	1365
272	70	15	5	10	1368
273	70	5	5	20	1400

TABELLA IX.

Sezione all'80 °/₀ di Ni.

274	80	5	10	5	1380°
275	80	10	5	5	1382
276	80	5	5	10	1398

Riguardo ai valori riportati nelle tabelle che precedono occorre fare alcune osservazioni.

Le temperature iniziali di separazione di un solido sono sempre temperature reali di equilibrio, naturalmente nei limiti imposti dalle condizioni di esperienza; ma lo stesso non è per le temperature di inizio di separazione di due solidi e di fine di solidificazione. Qui si ha a che fare con liquidi metallici dai quali si separano soluzioni solide, e gli inconvenienti dovuti a mancanza di equilibrio, nei successivi stadi della solidificazione, fra liquido e corpo di fondo, — i quali inconvenienti sono già tanto manifesti nei miscugli binari — sono accresciuti dall'esistenza di due strati liquidi in una larga zona del tetraedro delle concentrazioni e dalla maggiore complessità del

liquido solidificante [1]. I secondi gomiti e le temperature finali di solidificazione non corrispondono perciò a veri stati di equilibrio, e questo tanto meno quanto più lungo è il cammino di solidificazione primaria.

Ora, nel nostro caso, la posizione delle linee di equilibrio univariante nei sistemi ternari limiti è tale che la superficie di separazione secondaria viene a giacere nel tetraedro orientato nella maniera supposta — con Ni nel vertice in alto, e Cu, Au, Ag nei tre vertici del triangolo base — verso la base del tetraedro; perciò l'esattezza dei valori dei secondi gomiti e delle temperature finali deve andar diminuendo nelle sezioni col crescere del contenuto in nichel.

Per queste ragioni abbiamo prolungato le osservazioni delle altre temperature critiche oltre quella del primo gomito solo fino alla sezione al 40 % di Ni compresa — le prime 227 esperienze —, ed abbiamo trascurato l'osservazione nelle sezioni successive — dalla lega 228 fino alla 276 —.

Già de Cesaris [2] nelle leghe di Ni-Cu-Au ha trovato che, a partire da leghe col 30 % di Ni verso contenuti superiori in questo metallo, i secondi gomiti dovuti a separazione di due solidi si trovano sulle curve di raffreddamento a temperature inconciliabili con tutto il resto dei risultati sperimentali, ed ha accennato alla possibile spiegazione del fenomeno. Lo stesso si verifica nel nostro caso; perciò nelle tabelle riferentisi alle sezioni al 30 e al 40 % di Ni ho omesso di riportare una parte dei dati delle leghe con 5 o 10 % di Ag, le quali presentano questo comportamento.

Nella sezione al 10 % di Ni: nelle leghe con 5 % di Ag non si osserva altro gomito oltre quello dovuto alla separazione primaria, e le curve di raffreddamento delle leghe 22, 23, 24 non sono state seguite al disotto della temperatura iniziale di solidificazione. Nella sezione al 20 % di Ni le curve di raffreddamento sono state seguite solo fino all'inizio della solidificazione per le leghe da 88 a 94 e da 99 a 107.

I valori sopra riportati si possono utilizzare per costruire diagrammi che illustrino il comportamento delle nostre leghe quater-

[1] Vedi N. Parravano, Le leghe ternarie di ferro-manganese-rame, Gazz. Chim. it., *42*, II, 524 (1912).

[2] Gazz. Chim. it., *44*, I, 32 (1914).

narie. Nelle fig. da 20 a 27 sono riprodotti i diagrammi che danno le temperature iniziali di solidificazione di tutte le leghe studiate. In tutte le figure sono indicati sui lati i limiti della lacuna liquida quali si deducono dai rispettivi diagrammi ternari. Come si vede, le isoterme deviano bruscamente nell'attraversare una linea più o meno curva, ma con andamento molto regolare, la quale congiunge i due limiti di lacuna sui due lati.

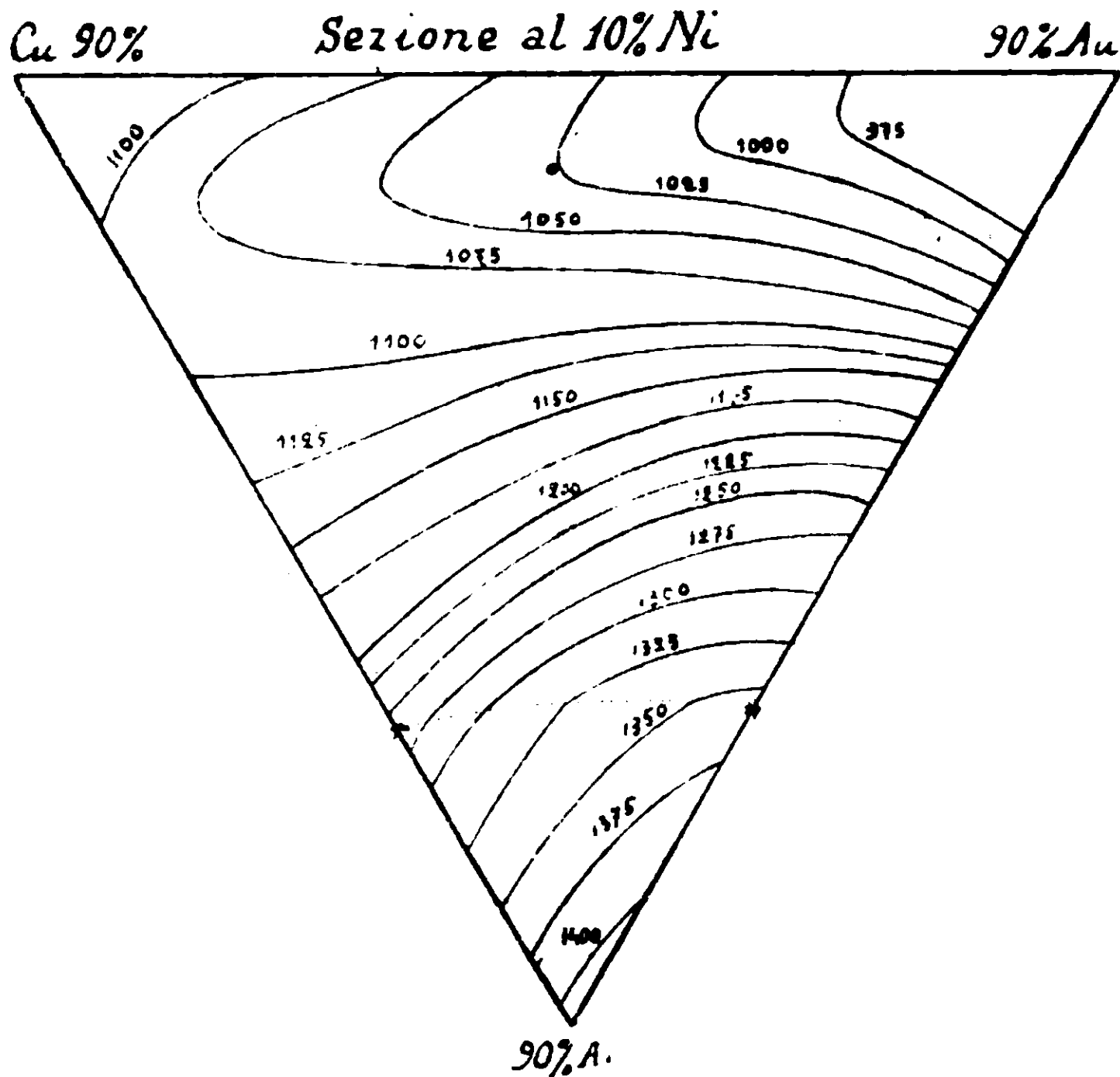



Fig. 20.

Queste curve, che nelle figure sono punteggiate, indicano perciò il limite della lacuna liquida nell'interno del tetraedro: i miscugli compresi fra Cu-Au e queste curve allo stato liquido sono omogenei, quelli fra Ni e le stesse curve risultano di due strati. Perciò le isoterme, sebbene disegnate per intero con tratto continuo, non hanno sempre lo stesso significato: al di fuori della zona di lacuna esse indicano le temperature di solidificazione di miscugli omogenei che hanno le composizioni dei successivi punti che le costituiscono, dentro la zona di lacuna invece indicano le temperature di solidificazione di due liquidi che hanno la composizione complessiva dei punti delle isoterme.

Sezione al 20% Ni
Cu 80%
80% Au
80% Ag
1175
1150
1125
1100
1075
1050
1025
1000
1175
1200
1225
1250
1275
1300
1325
1350
1375
1400

Fig. 21.

Sezione al 30% Ni
Cu 70%
70% Au
Ag 70%
1200
1175
1150
1125
1100
1225
1250
1275
1300
1325
1350
1375
1400

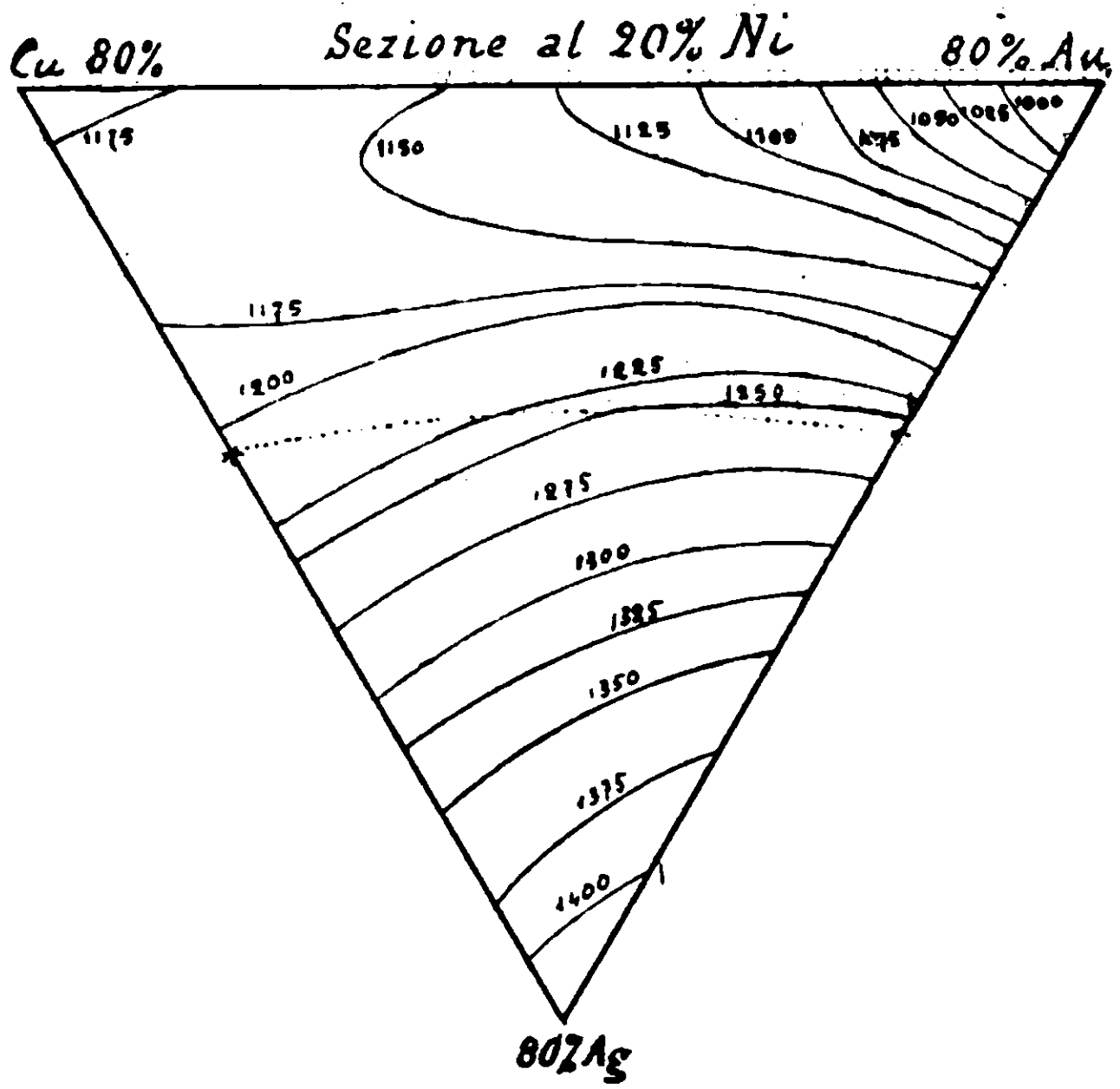
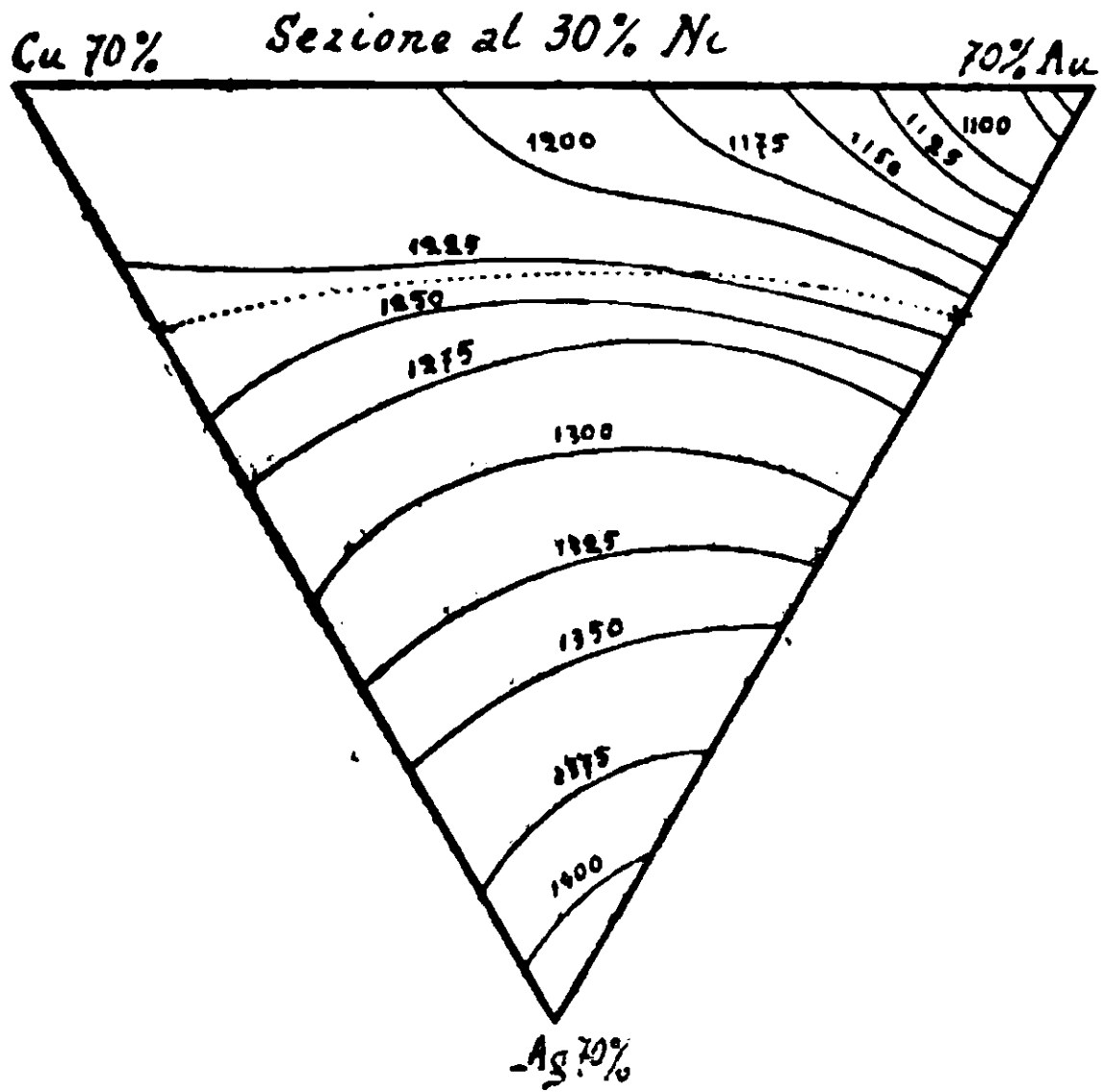
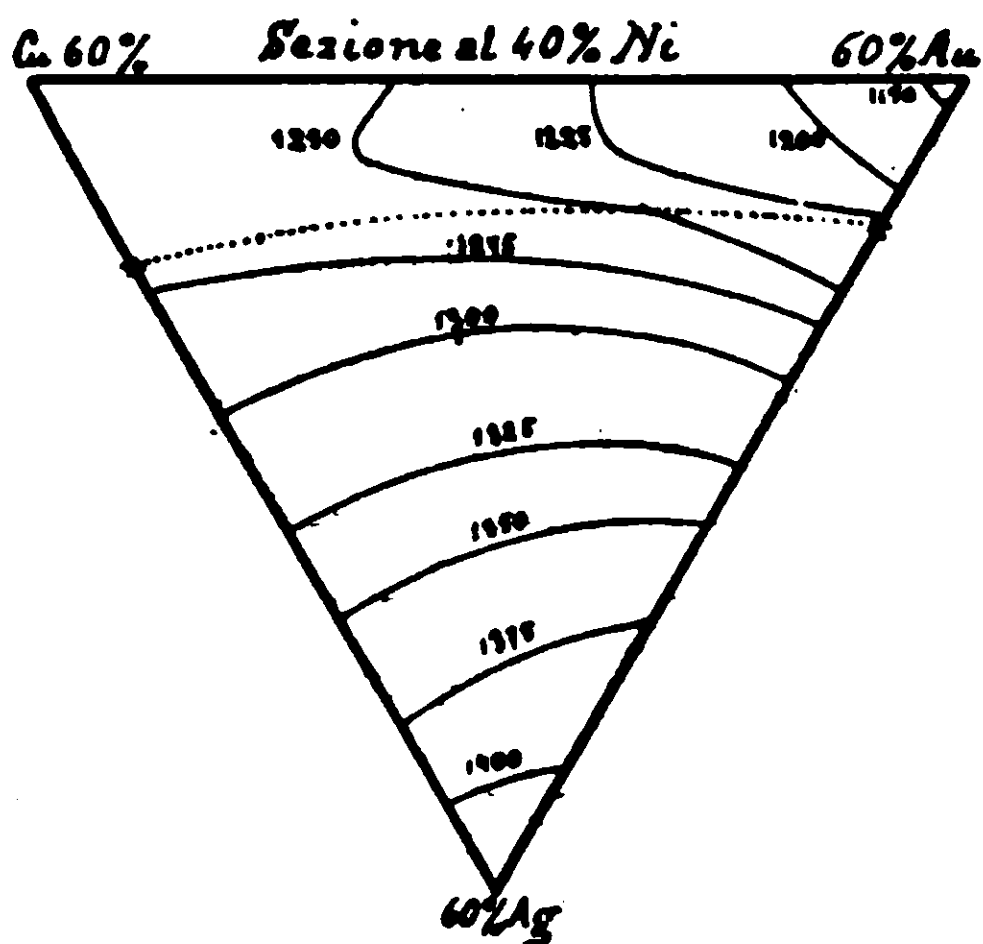



Fig. 22.

Fig. 22.

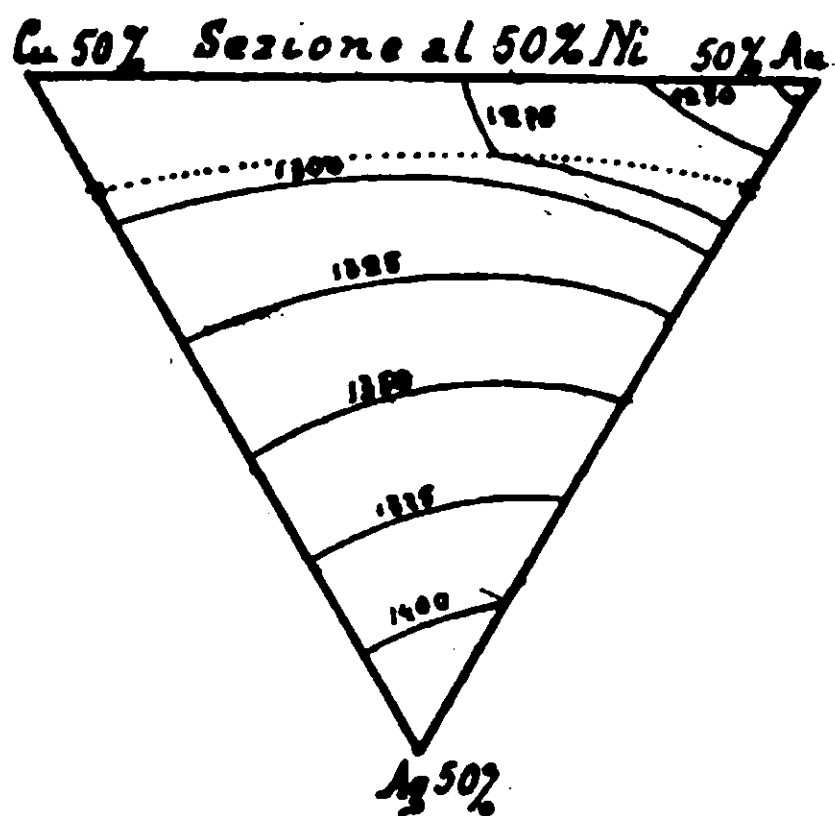



Fig. 23.

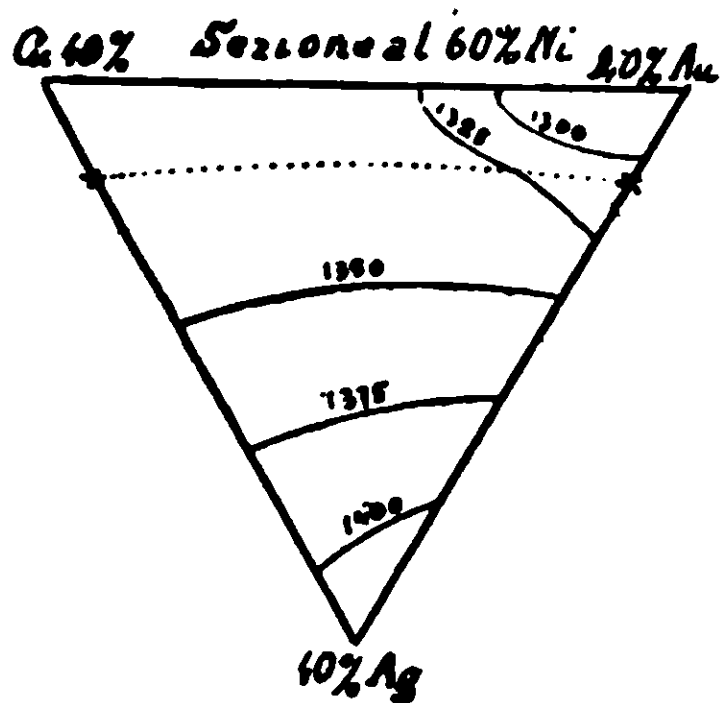



Fig. 25.

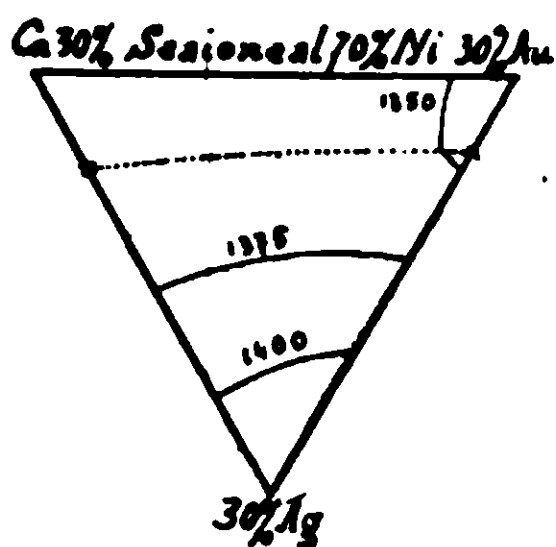



Fig. 26.

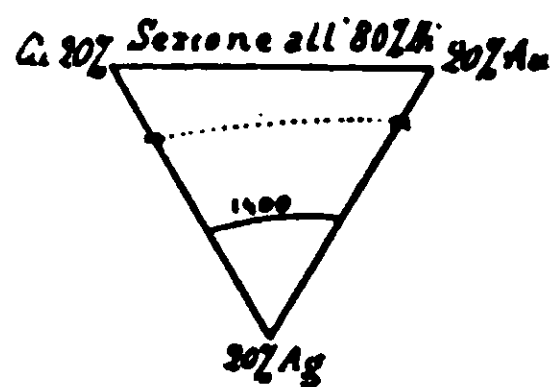



Fig. 27.

La deviazione delle isoterme in corrispondenza della linea di lacnna è tanto più netta quanto più dalla base del tetraedro ci si sposta verso l'alto. Questo è d'accordo con quanto succede nei due sistemi ternari con lacuna liquida, Ni-Cu-Ag, Ni-Au-Ag, dove il contorno della lacuna diventa poco netto nei miscugli ricchi rispettivamente di Cu e di Au.

La deviazione brusca delle isoterme di inizio di separazione, in maniera perfettamente conseguente a tutto quel che si è detto nella parte teorica, può adunque servire a differenziare nell'interno del tetraedro lo spazio di miscibilità liquida completa da quello di miscibilità liquida parziale.

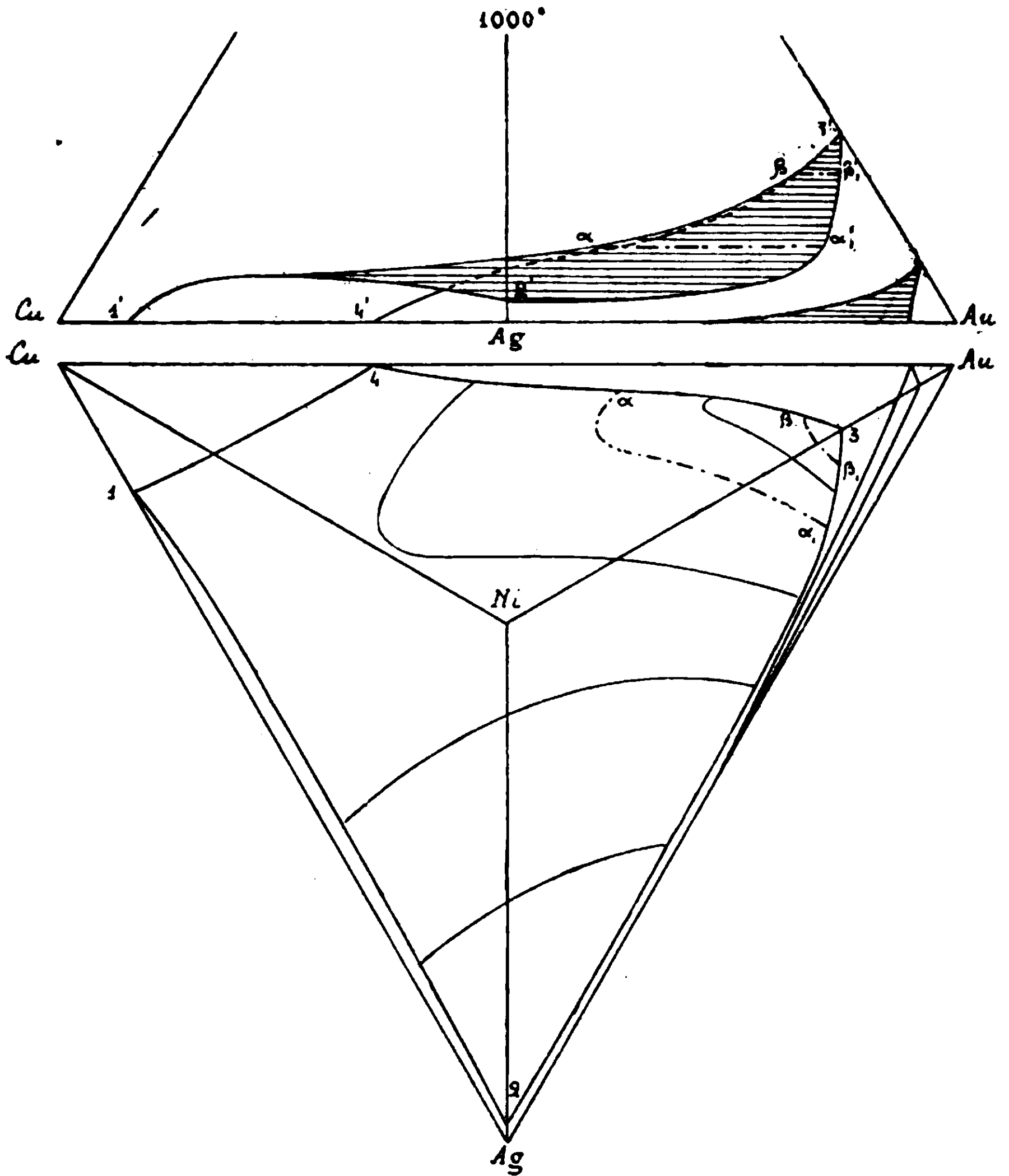



Fig. 28.

Le curve isoterme sulle successive sezioni possono essere adoperate per costruire le superficie isoterme che si estendono in tutto il tetraedro.

Nelle fig. da 28 a 32 sono riprodotte le superficie isoterme di 1000°, 1100°, 1200°, 1250°, 1300° che con le curve isoterme si possono ottenere. Esse superficie isoterme, sulle quali sono contenuti tutti i miscugli quaternari che iniziano la solidificazione alla stessa temperatura, sono riprodotte in proiezione di Monge. Sia nella prima che nella seconda proiezione, le curve interne di cui ci siamo serviti per

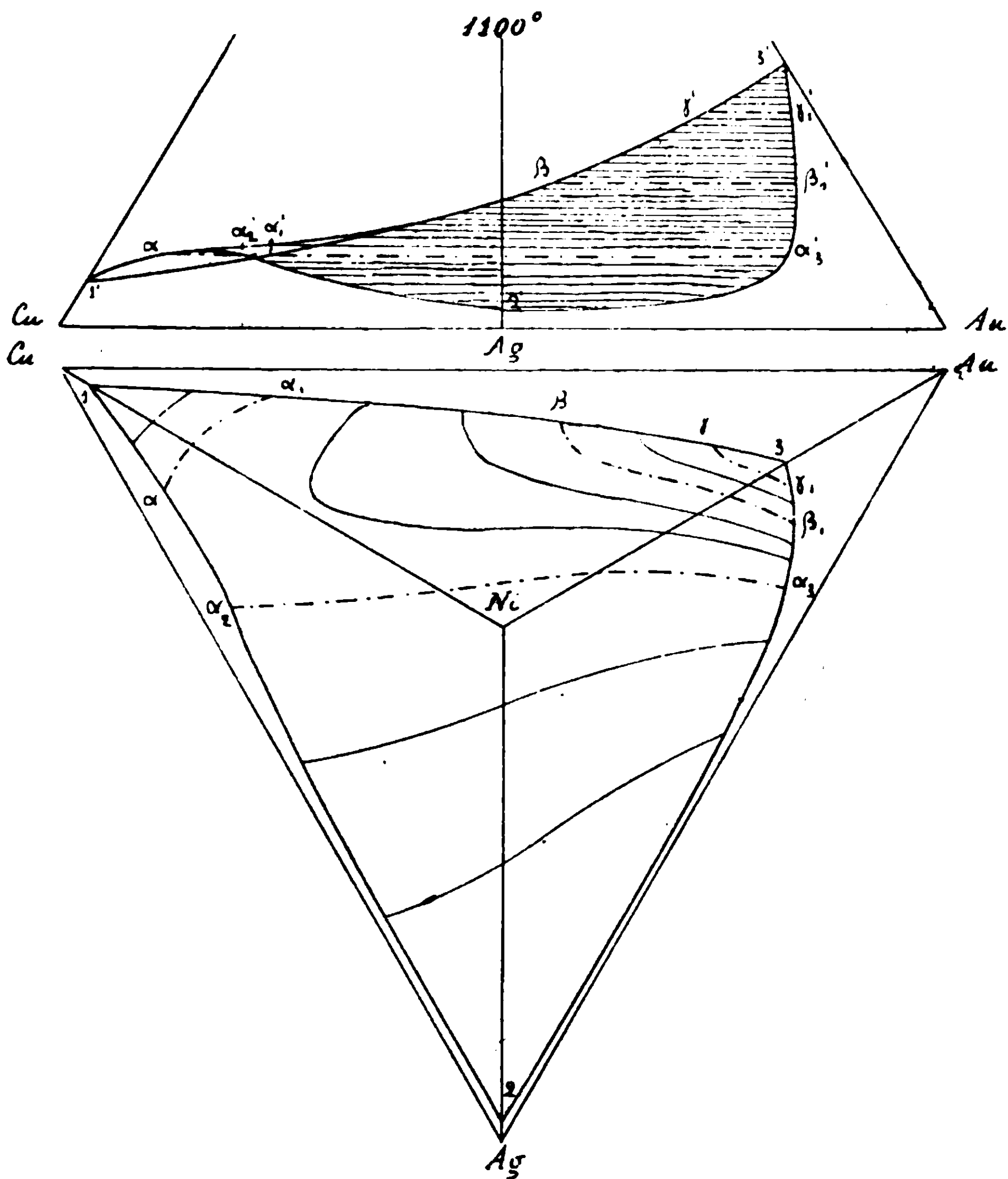



Fig. 29.

costruire le superficie sono segnate a tratto discontinuo. Delle curve isoterme tratteggiate, sono indicate con α quelle ricavate dalla sezione al 10 % di Ni, con β quelle della sezione al 20 %, con γ quelle della sezione al 30 %, con δ quelle della sezione al 40 %, con ε quelle della sezione al 50 %, con η infine quelle della sezione al 60 %. A questo modo diventa facile verificare come è stata fatta la costruzione in base ai dati sperimentali.

Per meglio rendere visibili le nostre superficie, oltre alle curve

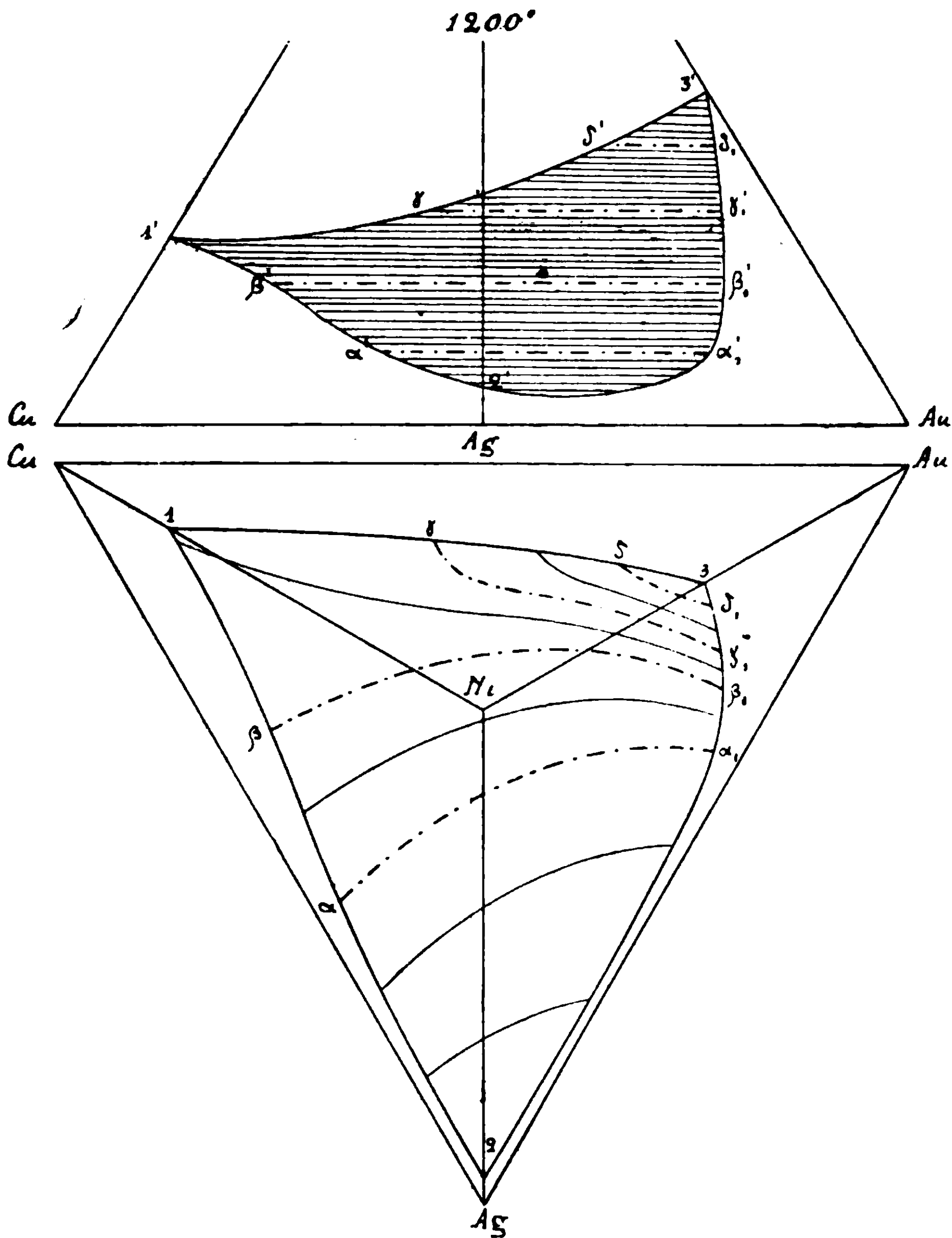



Fig. 30.

isoterme abbiamo disegnato su di esse altre curve di livello, altre curve cioè corrispondenti al contorno che la superficie possiede su piani a contenuto costante in nichel. La precisione del contorno, che cosi si attribuisce alle superficie isoterme, è naturalmente tanto maggiore quanto maggiore è il numero delle curve isoterme determinate sperimentalmente e di cui si può disporre per la costruzione. Queste

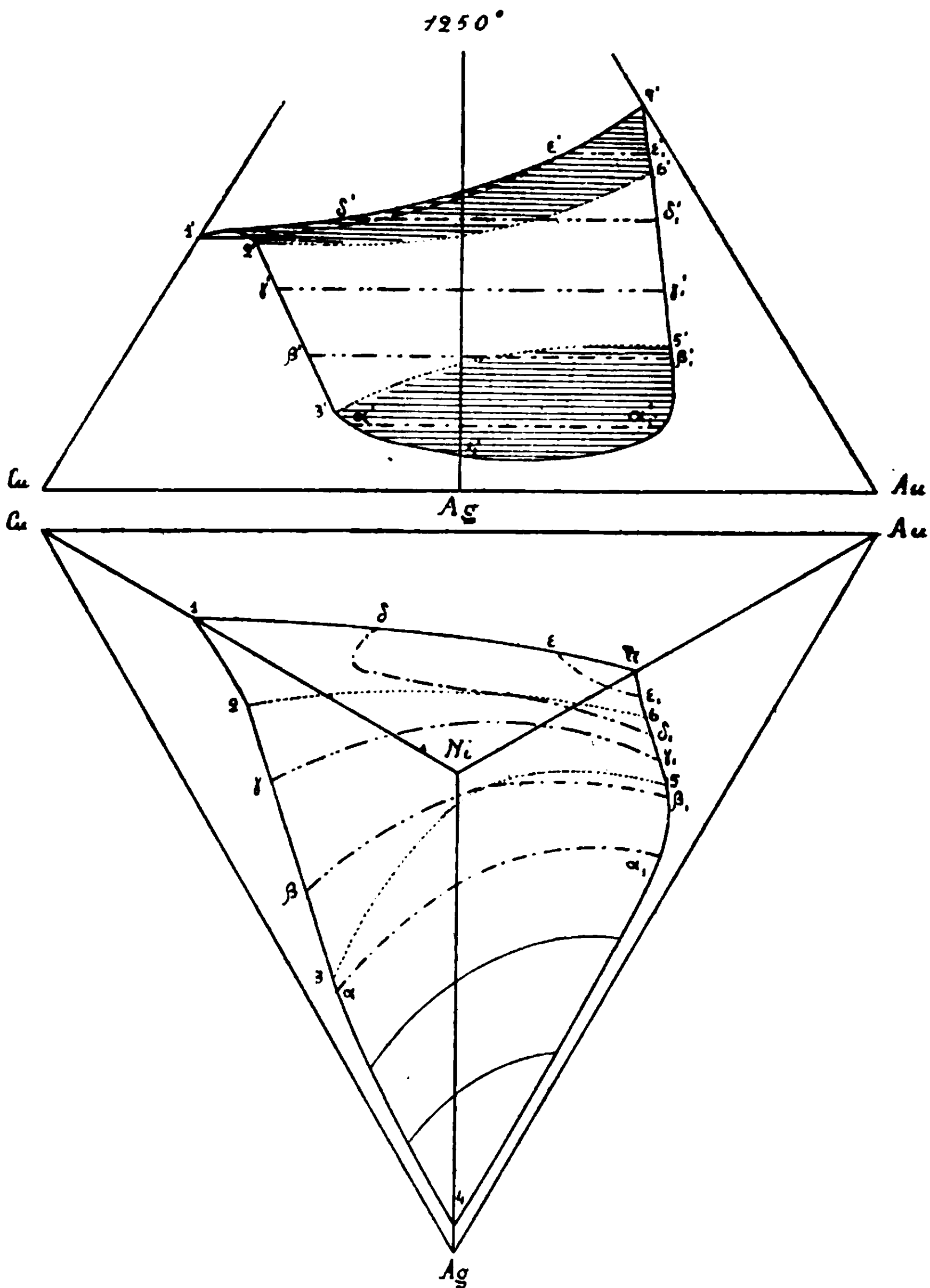



FIG. 31.

curve isoterme sono due nella superficie isoterma di 1000°, tre in quella di 1100°, quattro in quella di 1200°, cinque in quella di 1250°, sei in quella di 1300°. La superficie in cui l'interpolazione è maggiore è perciò quella a 1000°: data però la grande regolarità dei

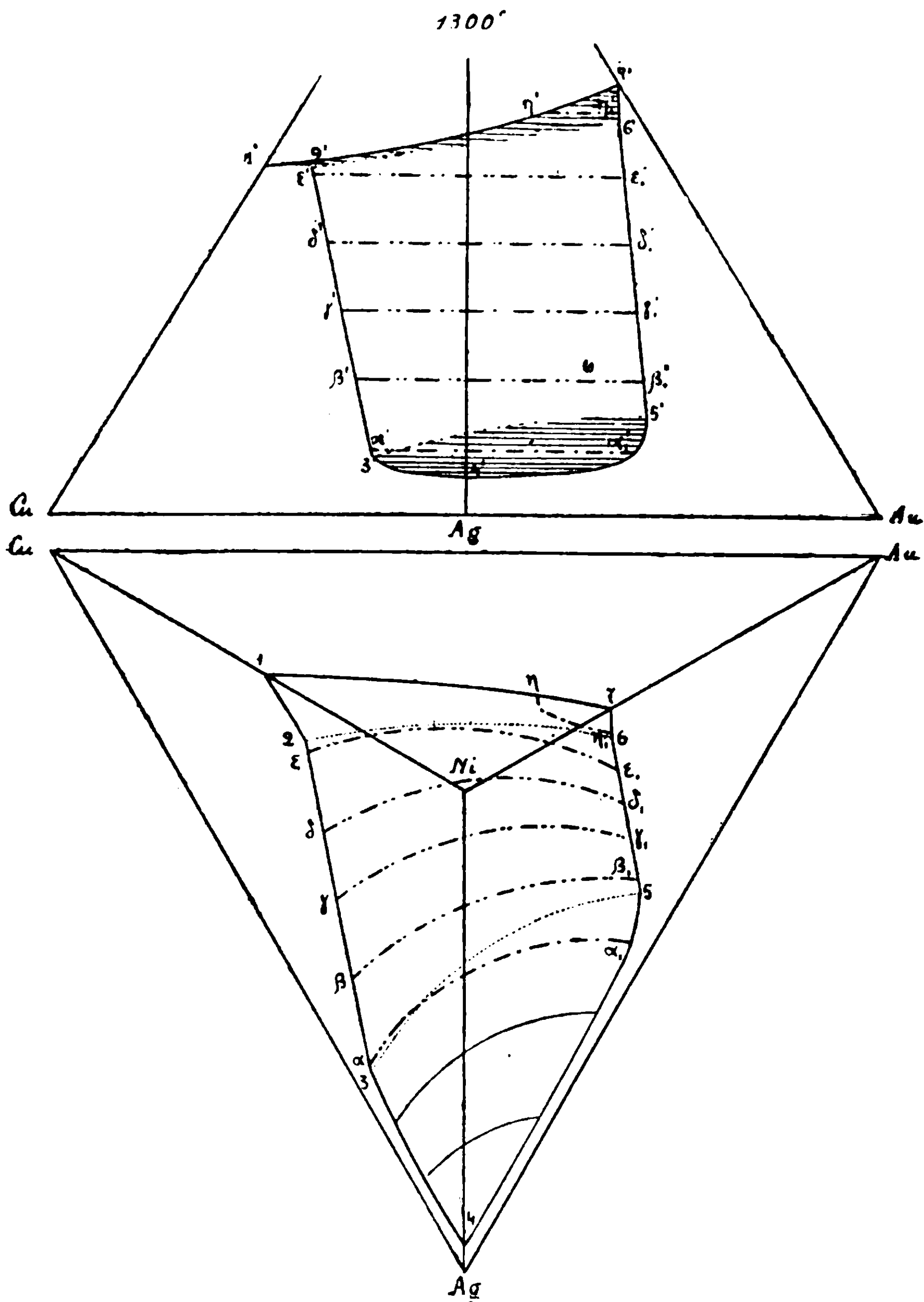



Fig. 32.

fenomeni osservati possiamo dire che anche essa ha nell'insieme la stessa precisione delle altre.

Le superficie di 1000°, 1100°, 1200° non presentano nessuna caratteristica speciale: non così invece la superficie di 1250° e di 1300°.

Esaminando queste in seconda proiezione, si trova, partendo dal vertice Ag e andando verso il lato Cu-Au, che le curve isoterme prima sono continue, poi presentano un cambiamento di direzione, tornano in seguito a diventare continue, e quindi di nuovo a variare bruscamente per finire in ultimo a tornare continue. Questo è dovuto al fatto che dette superficie isoterme si estendono in parte nel campo dei liquidi omogenei, e in parte nel campo dei due strati liquidi.

Nella pianta le parti di superficie isoterme che si trovano nel campo di lacuna liquida sono comprese fra due punteggiate; nell'alzata invece le zone di miscibilità liquida completa sono a tratto fine, e le zone di lacuna in bianco.

I dati riportati nelle tabelle dimostrano che fasi nuove, diverse da quelle possibili nei sistemi ternari limiti, non compaiono nelle leghe quaternarie. Da quel che si conosce per i sistemi ternari è perciò da aspettarsi nelle leghe quaternarie una zona di miscibilità allo stato solido fra i quattro metalli, e una zona di lacuna solida: la prima meno estesa, la seconda che occupa invece la massima parte dello spazio del tetraedro. I miscugli al di fuori della zona di lacuna hanno, come si è detto, un solo intervallo di solidificazione primaria e a solidificazione compiuta debbono risultare di un cristallo misto quaternario omogeneo; quelli interni, dopo la solidificazione primaria, presentano un intervallo di solidificazione secondaria, e a solidificazione compiuta risultano di due cristalli misti quaternari. Le composizioni dei liquidi quaternari dai quali si inizia la separazione di due solidi giacciono sopra una superficie che è la superficie di separazione secondaria.

Per poter dire completo il nostro diagramma tetraedrico, occorrerebbe stabilire la posizione della superficie secondaria. Ma è questa una questione praticamente insolubile. Solo le curve univarianti dei due ternari Cu-Au-Ag e Ni-Au-Ag sono abbastanza ben definite; invece la curva univariante del sistema Ni-Cu-Au è molto indecisa, e di quella del sistema Ni-Cu-Ag praticamente non si può indicare neppure la direzione. In queste condizioni diventa impossibile stabilire la superficie secondaria, della quale si può solo dire che viene a stare molto in basso nel tetraedro delle concentrazioni, molto vicino al triangolo base, e che le temperature iniziali di solidificazione dei miscugli che giacciono su di essa differiscono relativamente

poco fra di loro, perchè variano al più tra un massimo di 1000° e un minimo di 778°.

Per dare un'idea del modo come variano nelle nostre sezioni le temperature di inizio di separazione di due solidi riporto nella fig. 33 le isoterme delle temperature dei secondi gomiti per la sezione al 10 °/₀ di Ni. Questa sezione comprende miscugli che non percorrono lunghi tratti di cammino primario prima di iniziare la separazione di due solidi; perciò le temperature critiche ottenute per essi sono fra quelle che, di tutte le altre leghe quaternarie da noi studiate, si discostano meno dai veri valori di equilibrio.

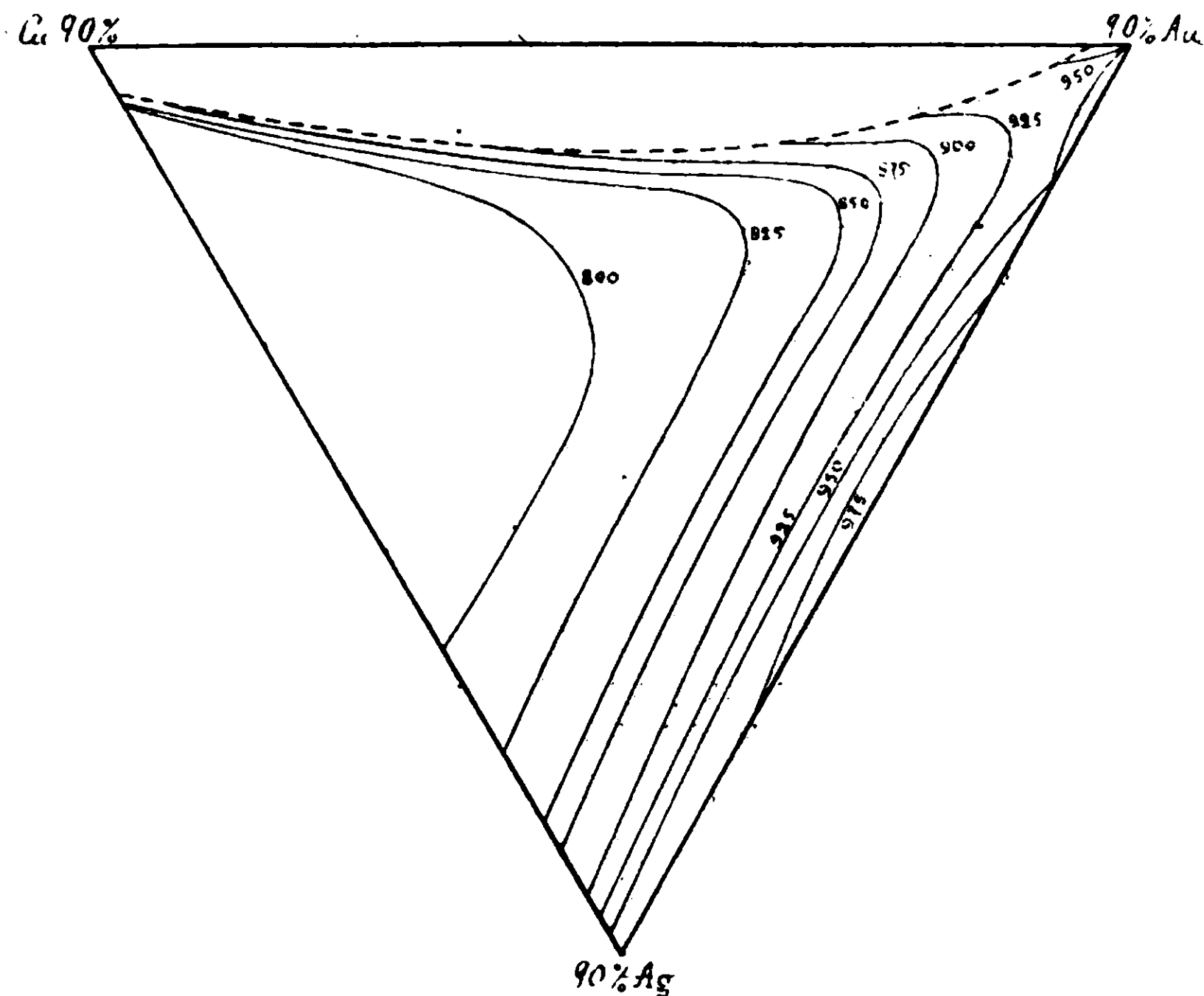



Fig. 33.

Nemmeno la separazione secondaria, sebbene si compia in un intervallo ristretto di temperatura, avviene attraverso a successivi stati di equilibrio; e questo è provato dal fatto che la grande maggioranza delle leghe studiate presenta un gomito alla temperatura di circa 778°, che è la temperatura di fusione dell'eutettico binario Cu-Ag e la più bassa di tutto il sistema. Se la solidificazione secondaria fosse avvenuta come teoricamente dovrebbe, si sarebbe dovuto trovare per ogni lega una temperatura finale di solidificazione diversa,

e la temperatura in questione avrebbe dovuto rivelarsi sulla curva di raffreddamento con un aumento della velocità di raffreddamento. Invece si è trovato nella gran maggioranza delle nostre leghe un rallentamento nella velocità di raffreddamento verso 778°, il che dimostra che in esse rimaneva liquido per ultimo un po' di eutettico Cu-Ag che solidificava a quella temperatura.

In fig. 33 è segnata a tratto una curva che separa il campo di miscibilità da quello di lacuna solida. Dell'andamento di questa curva vedremo in seguito la giustificazione. La superficie di separazione secondaria e quindi le relative isoterme, naturalmente sono possibili, e quindi sono disegnate, soltanto nel campo di lacuna solida.

Nel campo tra il lato Cu–Au e la curva che delimita la zona di miscibilità solida, i secondi gomiti rappresentano fine di solidificazione, e le isoterme relative fanno parte della superficie finale di solidificazione. Nel campo di lacuna solida, questa è quasi in piano, a circa 780°, come si vede dai dati riportati nelle tabelle.

In tutte le altre sezioni, le superficie di inizio di separazione di due solidi e di fine di solidificazione hanno lo stesso aspetto che nella sezione al 10 %.

La struttura delle leghe è quella che il diagramma fa prevedere. Sono state osservate al microscopio le stesse leghe preparate per le esperienze; perciò non tutte quelle di cui nelle tabelle precedenti sono riportate le temperature caratteristiche, ma, dato il modo di sperimentare, solo le leghe finali di ogni serie di esperienze.

Esse risultano di uno o due costituenti, a seconda che sono esterne o interne alla zona di lacuna. Nel costituente primario si verifica la solita eterogeneità di composizione dovuta alla non omogenizzazione della soluzione solida durante la solidificazione.

La maggior parte delle leghe interne alla lacuna liquida sono costituite di due strati sovrapposti, di cui la struttura resta fondamentalmente la stessa, per variare che facciano le proporzioni dei quattro metalli.

Nelle tavole I e II sono riportate alcune microfotografie che riproducono le strutture più caratteristiche. Esperienze di ricottura per stabilire i limiti della lacuna di miscibilità solida non sono state fatte: le osservazioni compiute permettono però di farsene un'idea nella sezione al 10 % di Ni (fig. 33), dove il campo di omogeneità solida

è più esteso che nelle sezioni a contenuto maggiore di Ni. Per le altre sezioni si può ammettere che la curva che delimita il campo di miscibilità solida abbia un andamento analogo, avvicinandosi però sempre più al lato Cu-Au, e delimitando quindi una zona di miscibilità sempre più ristretta.

L'attacco è stato fatto di regola con HNO_3 diluito, e solo nelle leghe ricche di oro con acqua regia diluita.

Nella sezione al 10 % di Ni, le leghe con 5 % di Ag presentano un solo costituente. La figura 4 (Tav. I) riproduce la struttura della lega 13. I cristalli di soluzione solida sono molto eterogenei, ma un costituente eutettico non compare.

Nelle leghe 25 e 26 (10 % Ag) si ha la stessa struttura che nella precedente, mentre nella 29 i cristalli primari sono separati da un contorno evidente, di costituente secondario. Le 25 e 26 sono perciò esterne al campo di lacuna, e la 29 è interna.

Il costituente secondario compare netto in tutte le leghe al 20 % di Ag. Nella 42 il costituente primario è chiaro ed il secondario oscuro (fig. 5, Tav. II); nella 44 invece i cristalli primari sono oscuri (ricchi di rame) e l'eutettico è intorno alla parte chiara che circonda quella oscura (fig. 6).

Il campo di esistenza di un solo costituente, nella sezione al 10 % di Ni, si estende perciò al massimo fino a circa il 10 % di Ag: esso viene cioè ad essere a un dipresso come è stato disegnato nella fig. 33.

Questa zona di miscibilità solida va restringendosi nelle sezioni successive. In quelle al 20, 30 e 40 % di Ni le leghe col 10 % di Ag, come 101, 103 (20 % Ni), 160, 162 (30 % Ni), 205, 207 (40 % Ni) risultano nettamente di due costituenti; e nella sezione al 50 % di Ni già le leghe col 5 % di Ag presentano due elementi di struttura.

Come ho detto, molte delle leghe che hanno due strati allo stato liquido risultano pure di due strati allo stato solido, e la struttura di questi viene in sostanza ad essere sempre la stessa. Nella fig. 7 è riprodotta la struttura di una lega costituita allo stato solido di due strati, al limite di separazione di essi. La lega è la Nr. 185 della sezione al 30 % di nichel. Nello strato ricco di nichel il metallo risulta di una soluzione solida, al solito, non omogenea; i nuclei cristallini, ricchi di nichel e di rame, sono più attaccati degli strati esterni ricchi di oro e argento. Qua e là si trova in mezzo

agli strati esterni, un po' di eutettico. Alcune goccioline del liquido non miscibile sovrastante sono rimaste sospese nello strato inferiore: esse si vedono nettamente nella figura.

La fig. 8 riproduce la struttura dello strato inferiore ricco di argento: vi compare un solido primario con molto eutettico secondario.

Padova, Laboratorio di Chimica Applicata della R. Università, e Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Azione del bromuro di selenio sui magnesioalchili

Nota di A. PIERONI e C. COLI

Prima di intraprendere lo studio sul comportamento del bromuro di selenio sui magnesio-alchili tentammo l'introduzione del selenio nei composti organici facendo agire su di essi l'acido selenedrico nella supposizione che questo agisse in modo analogo all'acido solfidrico. Supposizione che era avvalorata dai risultati precedentemente ottenuti da alcuni autori come Dechend (1) prima, e più tardi Becker e Meyer (2).

I su citati autori trattarono alcuni mitrili della serie grassa e della serie aromatica in soluzione alcoolica ammoniacale con idrogeno seleniato ed ottennero solo dai nitrili aromatici le selenamidi corrispondenti analoghe alle tioamidi. Per il fatto che l'idrogeno solforato, a differenza dell'acido selenidrico, si addiziona anche ai nitrili alifatici è supponibile che il diverso comportamento sia dovuto al carattere meno negativo dell'idrogeno seleniato o dell'alchile in rapporto all'arile. Che abbia influenza il radicale a cui il nitrile è legato sulla facoltà per parte della combinazione di reagire con l'acido selenidrico risulta anche da nostre esperienze.

Noi trattammo lungamente la soluzione alcoolico-etereo-ammoniacale di cianofenolo e di ciano-naftolo con idrogeno seleniato senza risultato alcuno, mentre era stato possibile a Becker e Meyer di ottenere nelle stesse condizioni la benzoselenamide e la toluilselenamide con benzonitrile, toluilnitrile e idrogeno seleniato. Dato questo fatto

(1) B. 7, 1273.
(2) B. 27, 2550.

non si può escludere che, introducendo opportunamente nei radicali alchilici dei nitrili alifatici dei gruppi più o meno negativi, sia possibile l'addizione di acido selenidrico e la formazione quindi della selenamide corrispondente.

Risultati negativi ottenemmo pure scaldando in apparecchio a ricadere su bagno d'olio l'oxanilide con pentaseleniuro di fosforo, mentre era stato possibile ad Arnold Reissert [1] di ottenere dalla stessa anilide con pentasolfuro di fosforo nelle stesse condizioni la ditiooxanilide già ottenuta da Wallach per azione dell'acido solfidrico sulla diclorooxanilide.

Data dunque la non poca difficoltà di far reagire l'idrogeno seleniato con le sostanze organiche pensammo di trattare derivati organici a forte potere reattivo con una adatta combinazione di selenio.

Abbiamo così scelto i bromo-magnesio-alchili ed il bromuro di selenio.

Le combinazioni bromo-magnesio-organiche da noi studiate sono il dibromo-magnesio-acetilene ed il bromo-magnesio-etile.

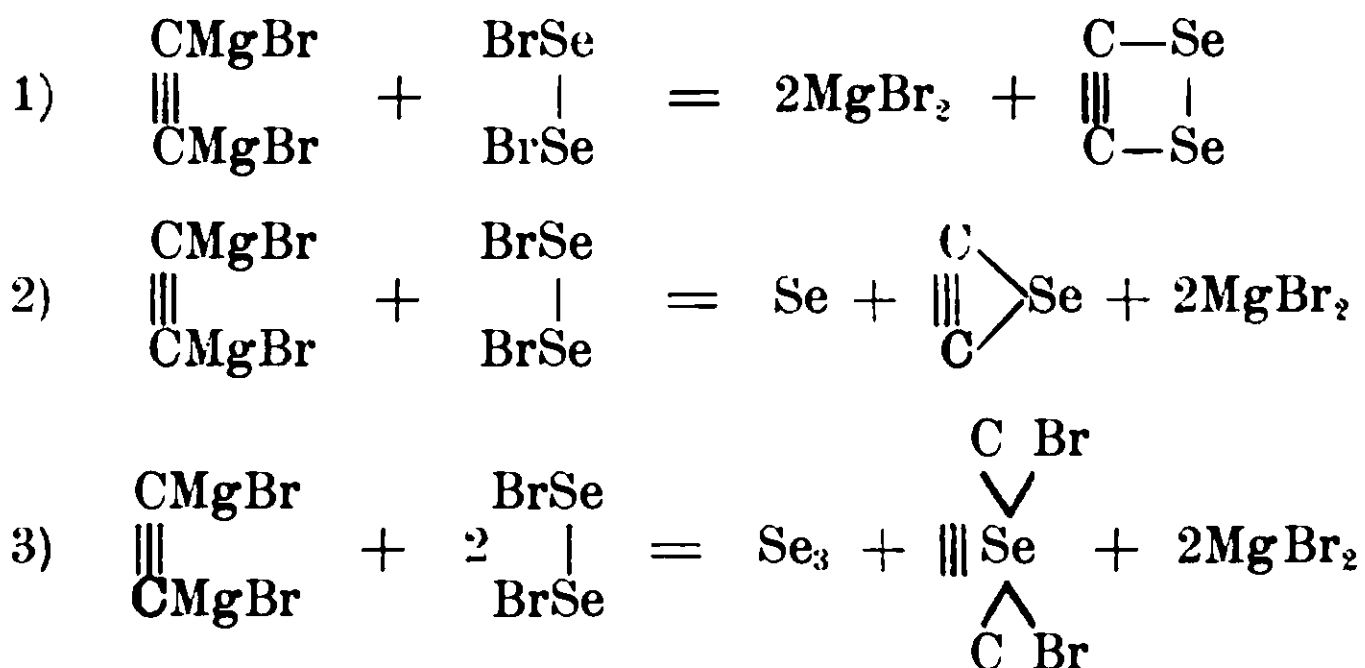
Secondo le ricerche di Jossitch [2], quando si tratta l'acetilene con bromo–magnesio–alchile avviene la reazione seguente:

$$2RMgBr + C_2H_2 = 2RH + BrMgC \equiv CMgBr$$

Il bromo-magnesio–derivato che si forma ha lo stesso comportamento delle combinazioni di Grignard, per cui era logico supporre che, trattando $BrMgC \equiv CMgBr$ con Se_2Br_2, dovessero avvenire le reazioni seguenti:

$$1)\quad \begin{array}{c} CMgBr \\ ||| \\ CMgBr \end{array} + \begin{array}{c} BrSe \\ | \\ BrSe \end{array} = 2MgBr_2 + \begin{array}{c} C-Se \\ |||\quad | \\ C-Se \end{array}$$

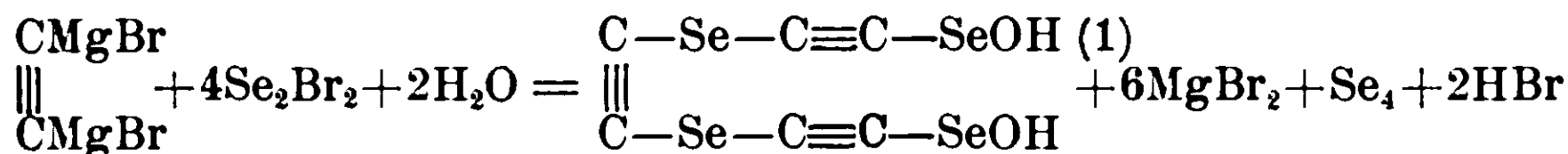
$$2)\quad \begin{array}{c} CMgBr \\ ||| \\ CMgBr \end{array} + \begin{array}{c} BrSe \\ | \\ BrSe \end{array} = Se + \begin{array}{c} C \\ ||| \\ C \end{array}\!\!>Se + 2MgBr_2$$

$$3)\quad \begin{array}{c} CMgBr \\ ||| \\ CMgBr \end{array} + 2\begin{array}{c} BrSe \\ | \\ BrSe \end{array} = Se_3 + \begin{array}{c} C\ \ Br \\ \vee \\ |||\,Se \\ \wedge \\ C\ \ Br \end{array} + 2MgBr_2$$

per citare le più probabili e le più semplici.

(1) B. 37, 3708.

(2) Bl. 28,922 e 30,208.

Invece per i risultati che si sono ottenuti da due preparazioni diverse occorre ammettere che la reazione che ha luogo non ha nulla a che vedere con quelle citate e probabilmente si deve effettuare la reazione seguente:

$$\begin{matrix} CMgBr \\ ||| \\ CMgBr \end{matrix} + 4Se_2Br_2 + 2H_2O = \begin{matrix} C-Se-C\equiv C-SeOH \ (1) \\ ||| \\ C-Se-C\equiv C-SeOH \end{matrix} + 6MgBr_2 + Se_4 + 2HBr$$

Fra le percentuali trovate e quelle calcolate per il composto (1) non vi è una grande concordanza, ma occorre tener conto che il prodotto da noi ottenuto è insolubile nei solventi ordinari, si scioglie solo nell'acido solforico concentrato, e con acqua se ne separa sotto forma di polvere bruna che ha l'aspetto della sostanza primitiva. Scaldato debolmente, deflagra liberando selenio e lasciando una massa nera carboniosa che per arroventamento scompare senza lasciar residuo. Date queste sue proprietà riteniamo per ora probabile che la sua costituzione possa essere rappresentata dalla formula sopra scritta pur riservandoci di confermarla con altre ricerche.

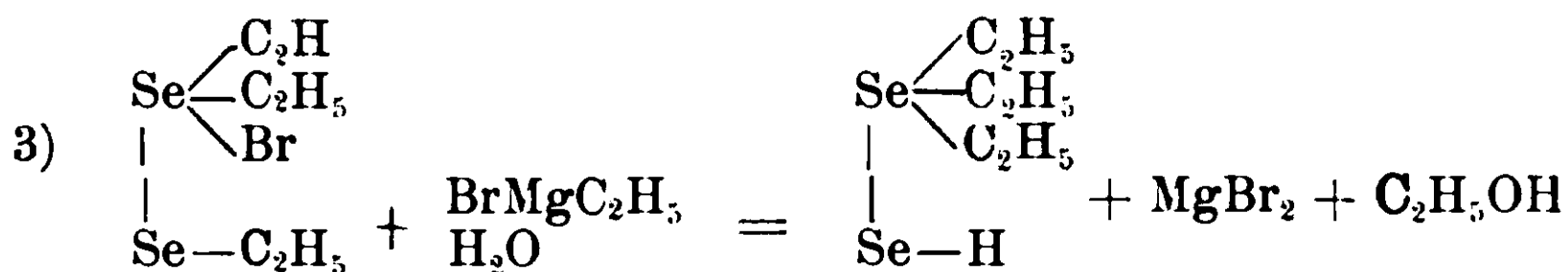
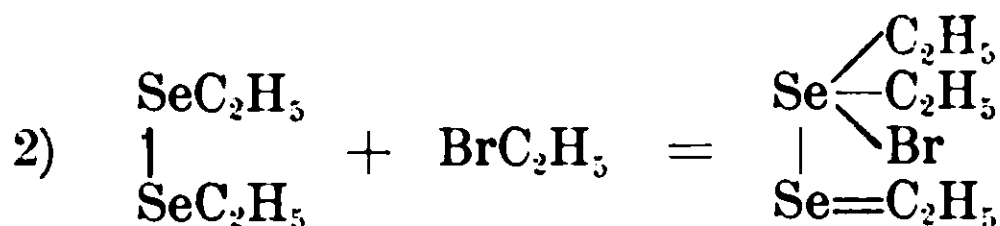
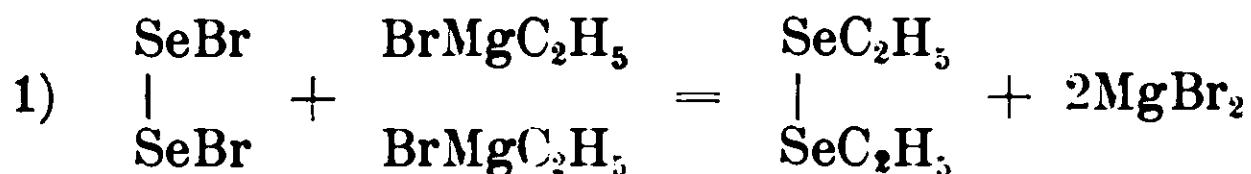
Nelle ricerche col bromuro di magnesio-etile credemmo opportuno fare agire il bromuro di selenio sul bromo-magnesio-alchile nascente in soluzione eterea.

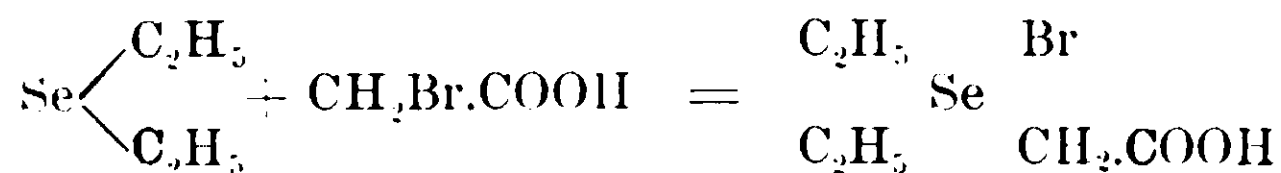
Alla fine della reazione il liquido etereo contiene, oltre al bromo-magnesio-etile, un olio di odore sgradevole che opportunamente, purificato e analizzato, ha dato risultati corrispondenti alla formula $C_6H_{16}Se_2$: dà con nitrato d'argento in soluzione alcoolica precipitato bruno di seleniuro d'argento perdendo solo una parte del selenio che contiene, e con acido cloroplatinico un prodotto cristallino che non ci fu possibile analizzare data la piccola quantità e l'impossibilità di purificarlo.

Per queste sue proprietà noi lo consideriamo come il selenidrato di trietilselenetina $(C_2H_5)_3Se.SeH$ risultante dalle seguenti reazioni:

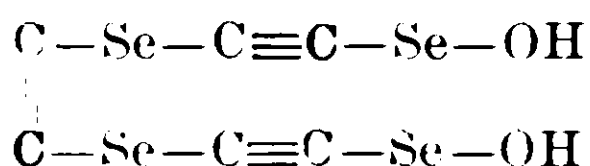
$$1) \quad \begin{matrix} SeBr \\ | \\ SeBr \end{matrix} + \begin{matrix} BrMgC_2H_5 \\ \\ BrMgC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} SeC_2H_5 \\ | \\ SeC_2H_5 \end{matrix} + 2MgBr_2$$

$$2) \quad \begin{matrix} SeC_2H_5 \\ | \\ SeC_2H_5 \end{matrix} + BrC_2H_5 = \begin{matrix} Se\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ Br \end{cases} \\ | \\ Se=C_2H_5 \end{matrix}$$

$$3) \quad \begin{matrix} Se\begin{cases} C_2H \\ C_2H_5 \\ Br \end{cases} \\ | \\ Se-C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} BrMgC_2H_5 \\ H_2O \end{matrix} = \begin{matrix} Se\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} \\ | \\ Se-H \end{matrix} + MgBr_2 + C_2H_5OH$$

delle quali la seconda è contortata dal fatto che il seleniuro di etile addiziona l'acido bromoacetico per semplice e lieve riscaldamento [1]

$$Se\begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} + CH_2Br.COOH = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} Se \begin{matrix} Br \\ CH_2.COOH \end{matrix}$$

Va poi notato che il prodotto oleoso non si ottiene se invece del bromuro di selenio si impiega nelle stesse condizioni il tetrabromuro di selenio.

PARTE SPERIMENTALE

$$\begin{matrix} C-Se-C\equiv C-Se-OH \\ \vert \\ C-Se-C\equiv C-Se-OH \end{matrix}$$

Si prepara il bromo-magnesio-acetilene facendo passare una corrente di acetilene secca nella soluzione eterea del bromo-magnesio-etile raffreddata con ghiaccio. Si interrompe la corrente gassosa di acetilene quando il liquido etereo ha assunto consistenza sciropposa. Così ottenuto, il bromo magnesio-acetilene si tratta con bromuro di selenio in soluzione eterea; si ha forte sviluppo di calore per cui occorre raffreddare mentre si forma un prodotto polverulento bruno. Si tratta tutta la massa con acqua acida per acido solforico, si raccoglie il precipitato bruno sul filtro, si lava a lungo sino a completa scomparsa nelle acque di lavaggio del magnesio, e dopo opportuno trattamento con alcool ed etere lo si lava con solfuro di carbonio e si secca su acido solforico nel vuoto.

Analisi I.

Gr. 0,2678 di sostanza diedero gr. 0,1747 di CO_2.
» » » gr. 0,0288 di H_2O.

Analisi II.

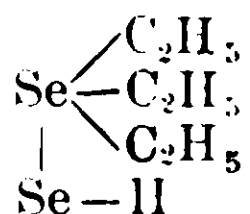
Gr. 0,1610 di sostanza diedero gr. 0,1035 di CO_2.
» » » gr. 0,0217 di H_2O.

Analisi III.

Gr. 0,1493 di sostanza diedero gr. 0,4688 di Ag_2SeO_3.
Per 100 si ha dunque:

[1] Gazz. chim. ital., **24**, II, **174**.

	Trovato			Calcolato
	I.	II.	III.	per $C_6Se_4O_2H_2$
C %	17,79	17,53	—	17,04
H %	1,20	1,49	—	0.47
Se % (1)	—	—	72,42	74,90

$$Se(C_2H_5)_3 - Se - H$$

In un pallone secco disposto su bagno maria munito di refrigerante a ricadere si pongono a reagire gr. 3 di magnesio, gr. 18 di bromuro di selenio e gr. 14 di bromuro d'etile con 100 cc. di etere secco e si scalda per circa 18 ore. Si filtra rapidamente a caldo il selenio separatosi. Il liquido etereo che passa si dibatte con acqua acida per acido solforico, poi con acqua pura fino a reazione neutra, indi si distilla l'etere. Nel palloncino a distillazione rimane un olio denso, giallo, di odore sgradevole. Stando lungamente a contatto con acqua libera selenio. Seccato sopra l'acido solforico diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,3263 di sostanza diedero gr. 0,3476 di CO_2.

	Trovato %	Calcolato per $(C_2H_5)_3Se.SeH$
C	29,05	29,26 %
H	6,48	6,50 %

Ci occupiamo tuttora dell'argomento.

Bologna — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.

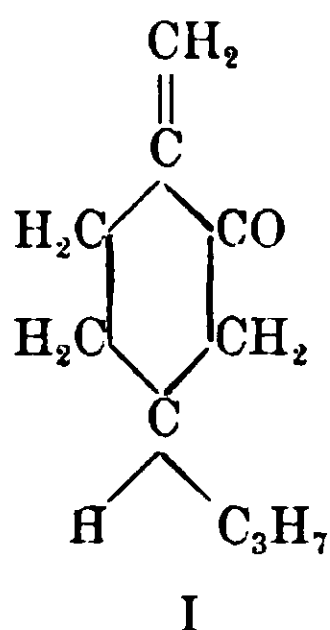
(1) **Data** la mancanza di un **metodo** soddisfacente **per** la determinazione del **selenio** molti autori si accontentano della ricerca qualitativa. Vedi Paal, B. 18, **2225**, ed Hoffmann A., CCL, 294.

α-Santolinenone. Formula e inattività ottica. Scissione del composto idrossilamminossimico.

Nota di L. FRANCESCONI, N. GRANATA e A. SANNA.

Gli studi di L. Francesconi e P. Scarafia su l'essenza, da essi estratta per la prima volta, della Santolina Chamaecyparissus, condussero ad ammettervi la presenza di due chetoni isomeri della formula $C_{10}H_{16}O$, ciclici, non saturi: il santolinenone α ed il β, dei quali ottennero vari derivati, e ad assegnare al 1° la formula di struttura:

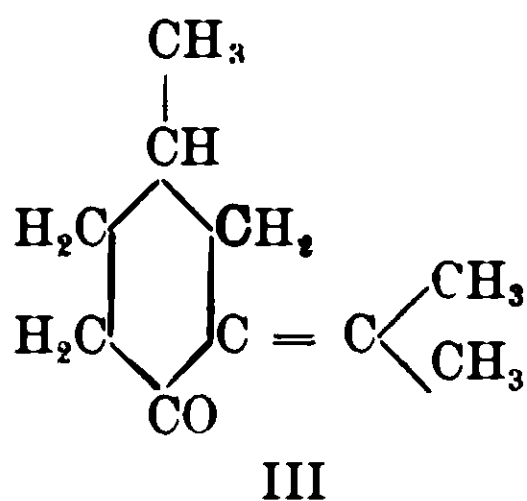
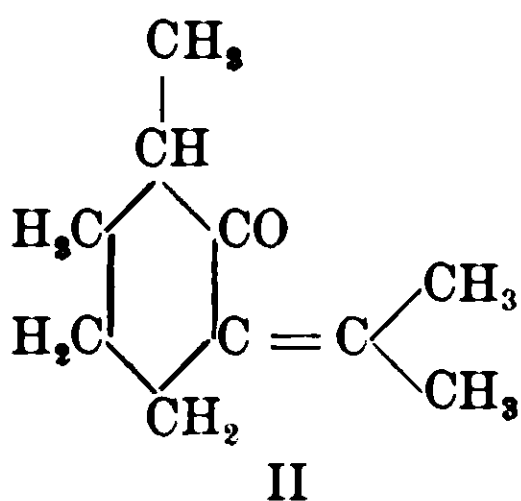
CH_2
‖
C
H_2C — CO
H_2C — CH_2
C
H C_3H_7

I

In seguito L. Francesconi e N. Granata ([1]) riuscirono a dimostrare l'effettiva esistenza dei due chetoni studiando i numerosi composti preparati dalle varie frazioni d'essenza ed il diverso modo di comportarsi delle frazioni medesime con alcuni reagenti. Come sarà discusso in una nota d'imminente pubblicazione al chetone β si può assegnare l'una o l'altra delle due formule II e III:

CH_3
|
CH
H_2C — CO
H_2C — $C = C(CH_3)_2$
CH_2

II

CH_3
|
CH
H_2C — CH_2
H_2C — $C = C(CH_3)_2$
CO

III

Di entrambi questi chetoni non era stato dapprima possibile stabilire le proprietà fisiche, giacchè non si erano potuti ottenere puri, estraendoli direttamente dall'essenza nè riottenendoli dai loro deri-

([1]) Gazz. chim. it., 1914, II, p. 99.

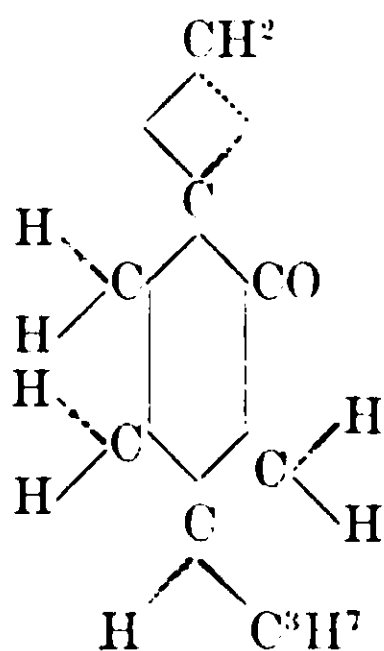
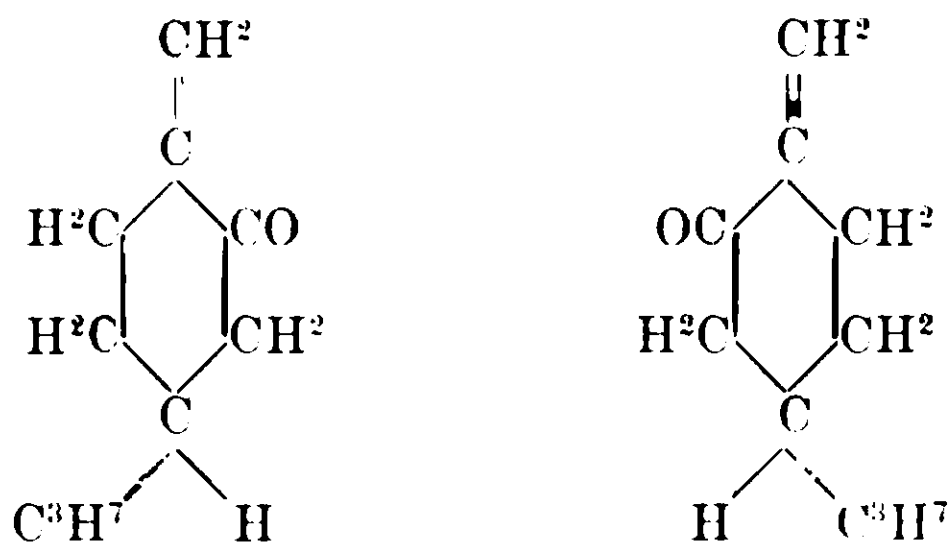
vati; ma le ricerche di L. Francesconi e N. Granata, i quali finalmente riuscirono a ricavarli dalle relative ossime mediante gli acidi, confermarono quanto prima erasi previsto, e cioè che il santolinenone β è pure inattivo, oltrechè esiste nella essenza un terzo chetone $C^{10}H^{16}O$ che dà un'ossima fusibile a **117°** ed è invece attivo. La formula assegnata al santolinenone α in base al comportamento chimico ed alle esperienze eseguite su di esso e sui suoi derivati e precisamente sulla ossima e sulla idrossilamminossima, sarebbe dunque la I.

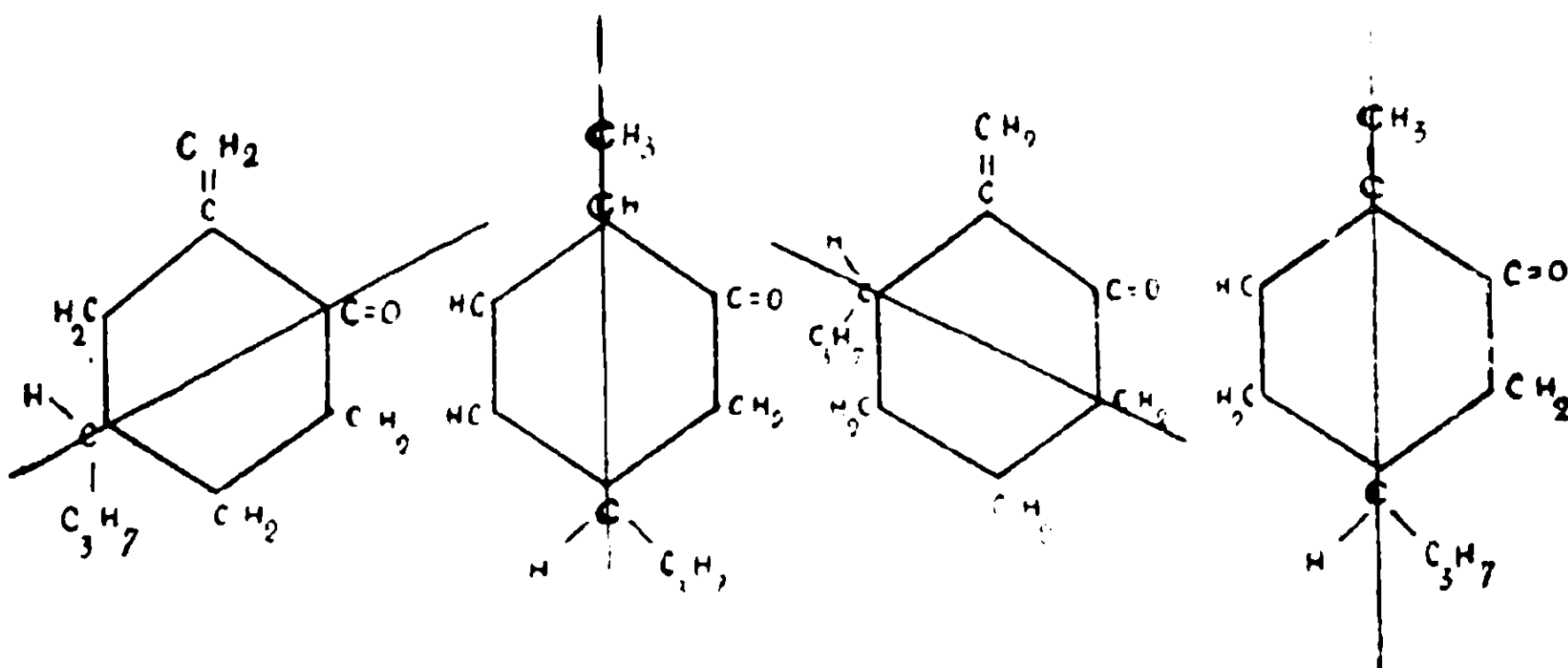
Onde spiegare l'inattività ottica del chetone e dei suoi derivati si possono fare due ipotesi:

1° Il chetone ha la formula suddetta ed è racemico;

2° il chetone ha formula diversa, simmetrica, cioè senza atomo di carbonio asimmetrico.

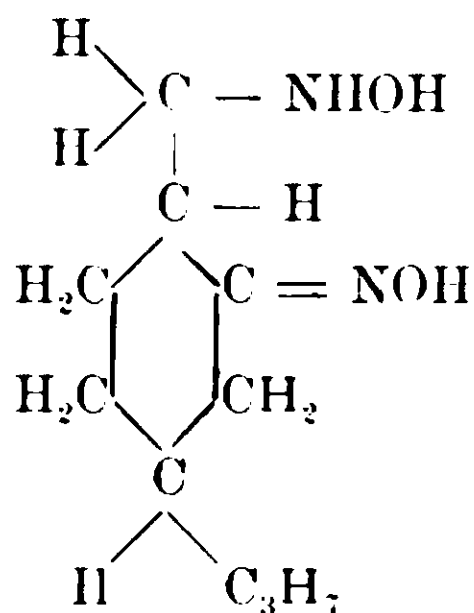
La prima ipotesi si basa esclusivamente sul comportamento chimico del S. α e sulle proprietà dei suoi derivati. Nella formula si ha la presenza di un solo atomo di carbonio asimmetrico ed affinchè ciò si concilii con l'inattività ottica del chetone devesi ritenere questo un composto racemico. E ciò si accorda col fatto che i composti naturali, aventi atomi di carbonio asimmetrico, si possono ottenere anche nella forma racemica e cioè inattiva. Cosi ad esempio il dipentene, che è terpene naturale, è la forma racemica del limonene. Inoltre il fatto che nelle varie specie di piante ed anche in organi diversi di una stessa pianta e nelle medesime parti in periodi diversi di vita, si trovano composti otticamente attivi, con potere rotatorio vario, dimostra che *nelle piante si formano i due antipodi d'ordinario in proporzioni differenti ed in caso assai raro nella stessa proporzione*, cioè che nelle reazioni determinate dagli enzimi o microorganismi si ha precisamente l'inverso delle reazioni determinate dai comuni reagenti.

Proiettando la formula sterea dell' S. α sul piano del foglio si avrebbe la seguente figura

dalla quale si vede che il piano passante per l'atomo di carbonio del gruppo $>C<^{H}_{C^3H^7}$ non è piano di simmetria. Quindi la possibilità delle due forme enantiomorfe, speculari, non sovrapponibili, seguenti :

Passiamo ora alla seconda ipotesi. Per essa l'inattività ottica del chetone dipenderebbe da una disposizione dei gruppi costituenti la molecola, diversa da quella della formula I, disposizione per la quale risulterebbe una formula con un piano di simmetria e cioè priva di carbonio asimmetrico.

Che questa ipotesi non risponde alla realtà. si può dimostrare prendendo in esame le possibili formule $C_{10}H_{16}$ e contenenti un doppio legame ed un carbonile, delle quali ad es. le seguenti :

Queste, come vedesi, e com' esse tutte le altre, contengono sempre uno o due atomi di carbonio asimmetrico. Donde l'impossibilità. in qualunque modo si spostino i vari gruppi ed il doppio legame, di ideare una formula $C_{10}H_{16}O$ che comprendendo un carbonile, un doppio legame, un isopropile e vari gruppi metilenici, non contenga almeno un atomo di carbonio asimmetrico. Tutte le considerazioni fatte ci permettono quindi di affermare che il santolinenone α essendo otticamente inattivo, deve essese un chetone racemico, e quindi per esso è preferibile la formula I che si accorda, oltrechè con la inatività ottica, anche col suo comportamento chimico.

Ciò premesso veniamo all'esame dei suoi derivati.

Per azione deil'idrossilammina sull'α-santolinenone è stata ottenuta una idrossilamminossima della quale si conoscono esattamente le proprietà fisiche e chimiche. Essa è una sostanza bianca, cristallizza senz'acqua, fus. a 190°; riduce il liquido di Fehling a freddo in soluzione alcoolica, poco solubile negli alcali, solubile negli acidi e nell'alcool. La sua formula di costituzione risulta la seguente:

```
H\
   >C — NHOH
H/  |
    C — H
   / \
H2C    C = NOH
  |    |
H2C    CH2
   \  /
    C
   / \
  H   C3H7
```

Questa idrossilaminossima esaminata nel potere rotatorio si mostrò *inattiva*. Per escludere che questa inattività fosse casuale, e cioè dovuta ad una riduzione pressochè a zero dell'attività ottica in seguito a compenso intermolecolare, si fece l'esame dell'attività ottica dei vari numerosi derivati della idrossilaminossima e si trovarono *tutti inattivi*.

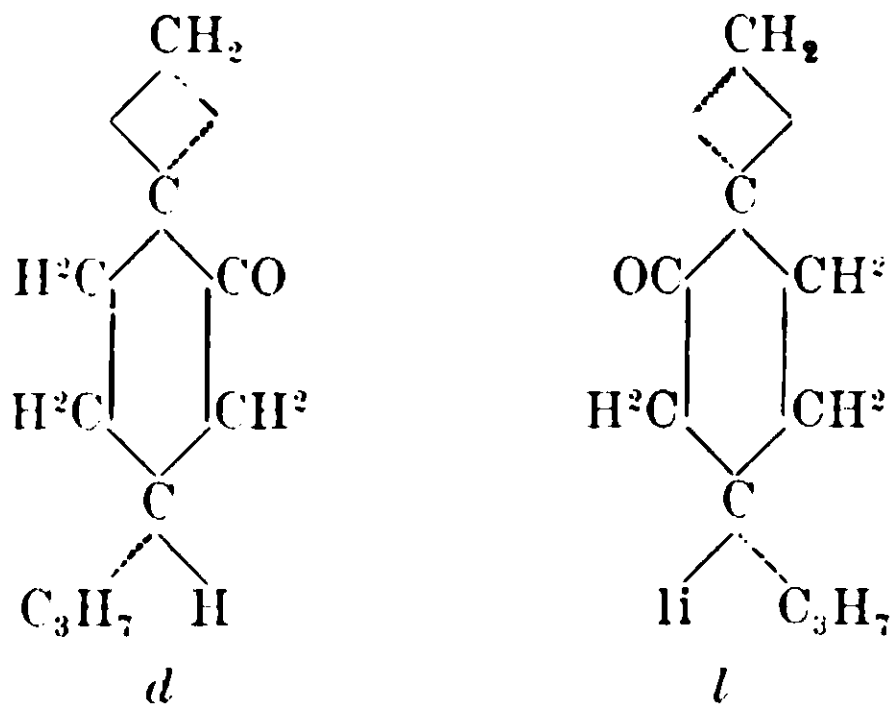
L'idrossilamminossina in vari solventi ed a forti concentrazioni si riscontrò inattiva; ed anche inattivo risultò l'insieme dei prodotti dell'azione dell'HCl sul suddetto composto.

È quindi indiscutibile che l'idrossilamminossima è derivata da

un chetone inattivo. D'altra parte, però, la dimostrazione fatta precedentemente dalla racemia del chetone inattivo, dal quale deriva il composto idrossilamminossimico, ci permette di asserire che l'attività ottica di quest'ultimo è dovuta al fatto che in esso si conserva inalterata la racemia del chetone, la quale non può venire distrutta per l'introduzione dei gruppi ossimico ed idrossilamminico. Questa idrossilamminossima deve quindi considerarsi come un composto racemico, e come tale sdoppiabile nei suoi antipodi ottici.

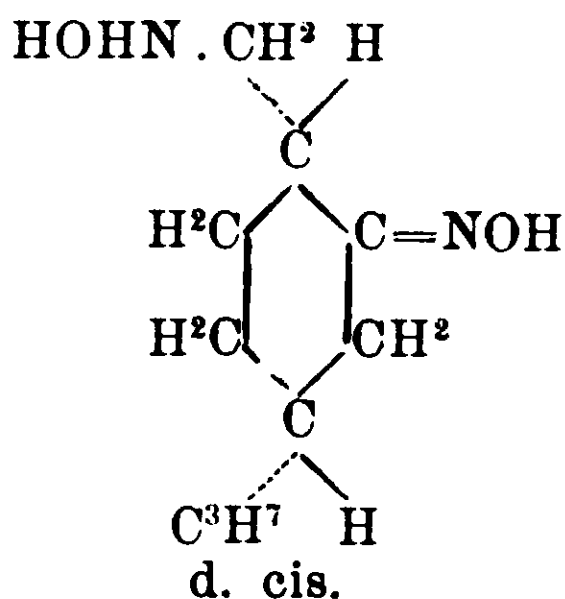
Dal confronto della formula sterea di questo composto e delle formule speculari dei due antipodi ottici del chetone, si possono prevedere quattro isomeri ottici, giacchè qui si può presentare anche il caso della due specie d'isomeria *cis, trans*. È ciò si può anche mettere in evidenza con la rappresentazione sul piano, proiettando le formule steree sul piano del foglio.

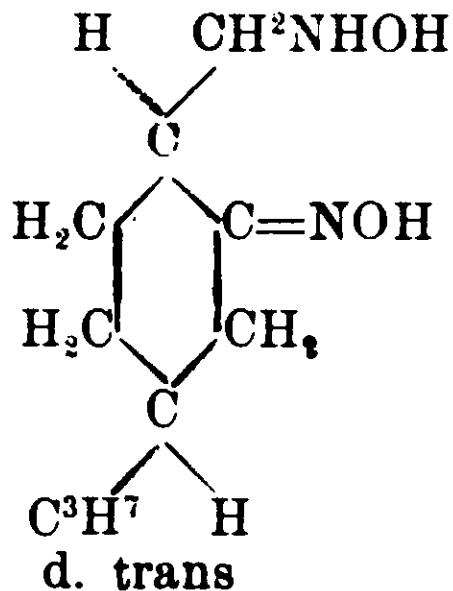
Infatti, supponiamo che delle due formule seguenti la prima rappresenti l'isomero destrogiro del S α, e la seconda l'isomero levogiro cioè la sua immagine speculare.

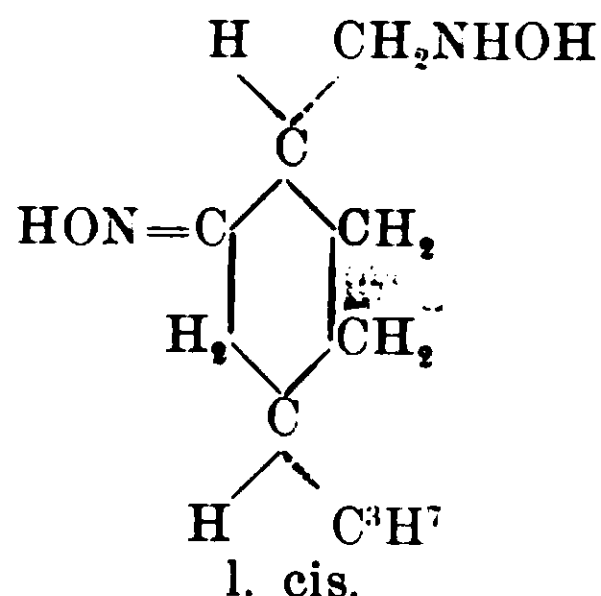
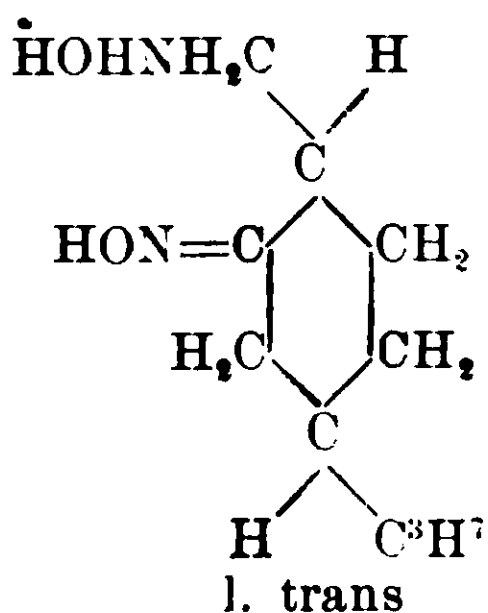
CH_2	CH_2
C	C
H^2C CO	OC CH^2
H^2C CH^2	H^2C CH^2
C	C
C_3H_7 H	H C_3H_7
d	*l*

(Si indicano con linee piene le valenze rivolte al disopra del piano dei foglio e con linee punteggiate le valenze che invece si rivolgono al disotto).

Per azione dell'idrossilammina sul chetone, il doppio legame si spezza trasformandosi in legame semplice; la valenza rimasta libera nell'atomo di carbonio del gruppo CH^2, viene saturata da un gruppo NHOH e quella del carbonio del nucleo viene saturata da un atomo di H. Ora a seconda del modo in cui avviene tale spezzamento, si possono verificare, per ciascuna delle due forme precedenti, due casi differenti:

I. che del doppio legame si spozzi quello sovrastante e che quindi il gruppo idrossilamminico attaccandosi al carbonio vada a disporsi al disotto del piano del foglio e cioè dalla stessa parte del gruppo isopropilico; si avrebbe in tal modo la forma *destro-cis*:

```
HOHN.CH² H
      \ /
       C
     /   \
 H²C       C=NOH
   |       |
 H²C       CH²
     \   /
       C
      / \
  C³H⁷   H
    d. cis.
```

2. che del doppio legame si spezzi quello sottostante e quindi il gruppo idrossilamminico vada a disporsi al disopra del piano del foglio e cioè dalla parte opposta del gruppo isopropilico; si avrebbe allora la forma *destro-trans*.

```
  H    CH²NHOH
    \ /
     C
   /   \
H₂C      C=NOH
  |      |
H₂C      CH₂
   \   /
     C
    / \
 C³H⁷   H
  d. trans
```

Queste due forme non sono speculari per l'intera molecola, ma soltanto per la parte superiore, modificata : sono quindi due racemi parziali e come tali devono avere proprietà fisiche diverse e devono perciò essere separabili con mezzi fisici, come ad es. sono separabili le due idrosssilamminossime che derivano dal d-Pulegone, delle quali una fu ottenuta dal Semmler (fusibile a 117°) e l'altra dal Cusmano (fusibile a 143°). Applicando il precedente ragionamento all'isomero levogiro dell'α santolinenone si deriverebbero le due forme *levo-trans* e *levo-cis* dell'idrossilamminossima rappresentabili colle formule seguenti :

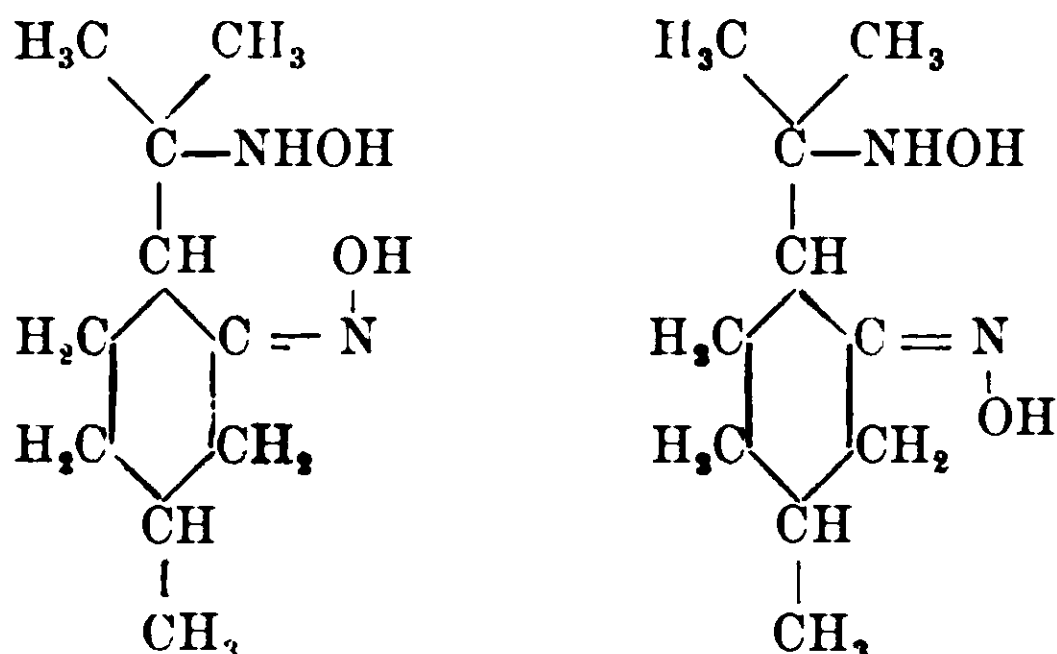
$$\begin{array}{cc}
\begin{array}{c}
HOHNH_2C \quad H \\
\diagdown \; \diagup \\
C \\
HON{=}C \diagup \;\; \diagdown CH_2 \\
H_2C \quad\;\; CH_2 \\
\diagdown \; \diagup \\
C \\
\diagup \; \diagdown \\
H \qquad C^3H^7 \\
\text{l. trans}
\end{array}
&
\begin{array}{c}
H \quad CH_2NHOH \\
\diagdown \; \diagup \\
C \\
HON{=}C \diagup \;\; \diagdown CH_2 \\
H_2 \quad\;\; CH_2 \\
\diagdown \; \diagup \\
C \\
\diagup \; \diagdown \\
H \qquad C^3H^7 \\
\text{l. cis.}
\end{array}
\end{array}$$

Considerando le quattro formule precedenti si osserva che esse sono due a due speculari e cioè: la destro-cis speculare della levo-cis, e la destro-trans speculare della levo-trans; ciascuna coppia può quindi dar luogo ad un composto racemico.

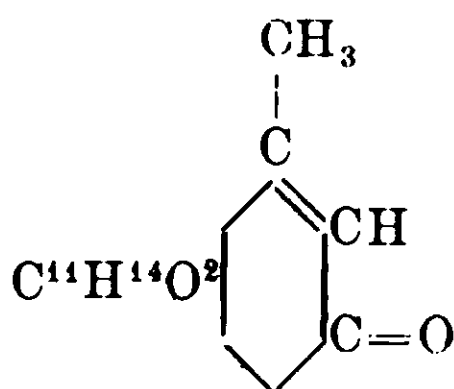
Data quindi la possibilità dei due racemi parziali per ogni forma, si potrebbero avere due composti idrossilamminossimici inattivi racemici, diversi fra loro per le proprietà fisiche e perciò fisicamente separabili. Ciò in realtà non si è verificato, giacchè per azione diretta dell'idrossilammina sul chetone, non si è ottenuto che un solo composto idrossilamminossimico, avente proprietà fisiche costanti e quindi evidentemente unico.

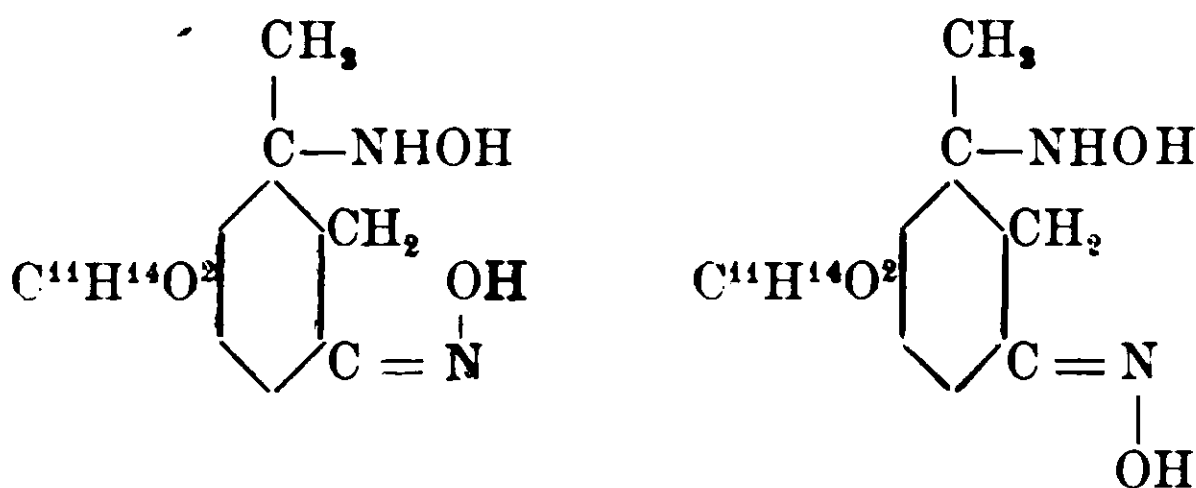
Però questo fatto, e cioè che composti i quali farebbero prevedere teoricamente due derivati ne diano invece uno soltanto, si verifica molto di frequente ed è anzi caso eccezionale il contrario. Invero se diamo uno sguardo ai vari chetoni conosciuti troviamo che ad esempio, Carvotanacetone, Carvenone, Carvone, Eucarvone, danno tutti un solo composto idrossilamminico, il che si spiega ammettendo che per impedimenti sterei, la rottura del doppio legame non possa avvenire che in un unico modo.

Solo il Pulegone e la Santonina dànno direttamente i due isomeri [1]; ma per il primo non si è ancora dimostrato che l'isomeria sia dovuta ad una disposizione cis-trans del gruppo idrossilamminico, mentre è probabile che sia dovuta ad una disposizione sin-anti dell'ossidrile ossimico:

[1] L. Francesconi e G. Cusmano, G. Ch. It., **38**. II, p. 52.

```
H3C   CH3                H3C   CH3
  \   /                    \   /
   C—NHOH                   C—NHOH
   |                        |
   CH     OH                CH
  /  \    |                /  \
H2C   C = N              H2C   C = N
 |    |                   |    |    |
H2C   CH2                H2C   CH2  OH
  \  /                     \  /
   CH                       CH
   |                        |
   CH3                      CH3
```

specie di isomeria che è stata recentemente dimostrata dal Cusmano per le due idrossilamminossime della Santonina ([1])

```
              CH3
              |
              C
             / \\
            /   CH
C11H14O2   |    |
            \   C=O
             \ /
```

La santonina, come trovarono L. Francesconi e G. Cusmano, dà origine a due idrossilamminossime delle quali una fusibile a 129⁰ e l'altra a 132⁰ diverse per caratteri fisici:

```
          CH3                         CH3
          |                           |
          C—NHOH                      C—NHOH
         / \                         / \
        /   CH2                     /   CH2
C11H14O2|   |     OH        C11H14O2|   |
        \   |     |                 \   |
         \ /C  =  N                  \ /C = N
                                            |
                                            OH
```

Ora da ognuna delle due eliminando, mediante acido nitroso, i gruppi idrossilamminici si è ottenuta una ossima diversa, quella antica del Cannizzaro fusibile a 117⁰ e l'altra nuova del Cusmano fusibile a 132⁰:

Tale fatto può spiegarsi ammettendo per l'idrossilammina ossima la stessa causa di isomeria che per l'ossima, e cioè una orientazione diversa degli ossidrili nei due gruppi ossimici.

([1]) G. Cusmano, G. Ch. It., 39, II, pag. 460.
([2]) G. Cusmano, R. Accad. Linc., XXI, Serie 5, II sem., p. 796.

Comunque sia, l'ipotesi della racemia del composto idrossilamminico del S. α si presenta come la più attendibile ed inevitabile, e perciò a confermare la formula del S. α si richiedevano tentativi di sdoppiamento del suo composto idrassilammino-ossimico.

Fra i vari metodi di scissione, i chimici preferiscono applicare quello della salificazione mediante acidi e basi attive, giacchè esso è indubbiamente il più semplice ed il più comodo. Di questo metodo si servì M. Mayer [1] per la scissione deil'idrossilammina ossima del pinene, inattiva e ritenuta racemica, ottenuta da G. Cusmano trattando il nitrosocloruro del pinene con l'idrossilammina [2]. Egli adoperò, a questo scopo, gli acidi destro-canforsolfonico di Reychler e destro-bromocanforsolfonico di Kipping e Pope.

I tentativi con l'acido destro-canforsolfonico non gli diedero risultati soddisfacenti, adoperando invece una soluzione acquosa titolata di acido destro-bromocanforsolfonieo ottenne, lo sdoppiamento del composto. Noi applicammo lo stesso metodo di scissione per l'idrossilammina ossima del S. α ed a questo scopo si fecero tre esperimenti con l'acido destro–canforsolfonico ed uno con l'acido destro bromo-canforsolfonico, dei quali esponiamo i risultati.

PARTE SPERIMENTALE

Prima di procedere allo sdoppiamento, per assicurarci dell'assoluta inattività ottica deil'idrossilammina ossima, si fecero determinazioni sulla medesima in varii solventi e concentrazioni e sui suoi derivati.

Si trovò che l'idrossilamminossima con una cc.ne dell'1,6 % in etere acetico, del 6 % in alcool, del 18 % in acido acetico, dà delle deviazioni piccolissime rientranti negli errori d'osservazione e tali da stabilire la sua inattività ottica. Analogamente inattivo si dimostrò il suo *ossalato* ed il suo *dibenzoil composto*.

Eguale inattività mostrarono anche i suoi derivati immediati, l'*aminossima* e la *diossima*, che si esaminarono per escludere il caso che l'inattività ottica dell'idrossilamminossima fosse dovuta a compensazione interna dei gruppi. Il primo in soluzione alcoolica, con

(1) M. Mayer, Pinene e Canfora — Tesi di L. D. nell'Ist. di Studi Sup. Firenze, 1911.

(2) G. Ch. It., 40, II. p. 122.

una conc.ne del 6 % ed il secondo in soluzione alcoolica satura, si mostrarono inattivi, come pure il cloridrato della prima ed il composto dibenzoilico della seconda.

Azione dell'acido d-canforsolfonico sull'idrossilamminossima.

Nel primo tentativo di sdoppiamento non si ebbe risultato tale da dare indizio di racemia dell'idrossilamminossima. Infatti le frazioni del sale dell'acido d-canforsolfonico avuto e quelle delle basi corrispondenti si mostrarono inattive, all'infuori dell'ultima frazione dei sale che si mostrò attiva $\alpha_d = +33°,54$; ma da cui non si potè avere quantità sufficiente di base.

Nella seconda esperienza invece s'ebbero risultati migliori, sebbene non di tutte le frazioni si potessero esaminare i poteri rotatori date le piccole quantità. Si ebbero cioè sali negativi ed inattivi, cui corrisposero basi negative di cui α_d raggiunse il valore di $-37°,13$; e dalle acque madri del sale si ebbe una base positiva di cui

$$\alpha_d = +22°,47$$

Questo ci portò a ripetere l'esperienza con quantità maggiore, onde poter meglio studiare le frazioni nel loro comportamento ottico

III. Esperienza.

Gr. 20 d'idrossilamminossima sciolti in cc. 250 d'alcool si fecero reagire a dolce calore con una quantità corrispondente, pari a gr. 15,54, d' acido d-canforsolfonico. La soluzione quindi si lasciò a sè per tre mesi circa durante l'estate. Svaporata all'aria se ne ebbe una massa cristallina frammista ad una sostanza densa sciropposa, che venne ripresa con un miscuglio in parti eguali d'alcool ed etere, filtrata alla pompa e lavata il residuo con etere. In tal modo si separò una prima frazione di sale (gr. 3,57) cristallizzato, che fonde 192°-96°. Detto sale è solubilissimo in acqua, in alcool, poco in etere.

Esaminato al polarimetro in soluzione acquosa al 4 % tubo da 20 cm. dà una dev. $= -1°,62$ da cui $\alpha_d = -20°,35$.

L'azoto corrisponde esattamente al calcolato per $C_{20}H_{34}O_5N_2$

Sost. gr. 0,4073 : cc. N = 24,4 : H = 771,4 : T = 9°,5.

Calcolato N % 7,32 : Trovato % 7,30.

Dalla soluzione acquosa concentrata del sale, con quantità calcolata di soluzione di carbonato sodico precipita la base, la quale si raccoglie su filtro e si lava con acqua. Questa si presenta sotto forma di una polvere cristallina. E' solubile in alcool diluito a caldo,

da cui per raffreddamento cristallizza in forme esagonali, P. F. 174° dopo fusa rifonde una parte a 160°, l'altra a 245°. Al polarimetro dà, in soluz. alcool. all'1,46 %, tubo da 20 cm. una dev. — 3°,01 da cui α_d = — 103°.

Ricristallizzata dà una dev. = — 1°,67. in soluz. alcool. al'1,76°, tubo da 20 cm. da cui α_d = — 94°. Le acque madri per svaporamento danno dei cristalli allungati a scalpello, che fondono a 171°: in alcool al 0,73 % danno una dev. = — 1°,71, da cui α_d = — 115°,7. Per le proprietà, questa base attiva rassomiglia molto al suo composto racemico, tranne una differenza nelle forme cristalline, un punto di decomposizionene più basso ed una solubilità maggiore come del resto vediamo, chè nelle acque madri s'accumula la parte più attiva.

Il filtrato etereo alcoolico ottenuto dopo separata la prima frazione del sale, lasciato svaporare a temperatura ordinaria, si rapprende pure in una massa cristallina frammista ad una sostanza densa sciropposa. Il tutto si riprende come precedentemente con un miscuglio d'etere ed alcool, si filtra e si ottiene una seconda frazione di sale, che presenta i caratteri del precedente, solo che fonde più basso: 185°-88°.

Potere rotatorio. In soluzione acquosa; cc.ne 4,8 % : dev.=—0,57; α_d = — 5°,9.

Det. azoto: Sost. gr. 0,1721 : cc. N = 8,8 : H = 758 ; T = 14°.

Trovato N % 6.

La base riottenuta con carbonato sodico fonde a 171°-76° ed il suo potere rotatorio, sol. ale. cc.ne 2,6 %: dev. = — 0°,33; α_d = — 12°,6.

Dalle acque madri del sale lasciate a se, dopo un certo tempo si ha un'altra frazione di sale, che si raccoglie seguendo il processo descritto e così via si continua sino ad esaurimento completo del sale.

Riportiamo qui sotto le proprietà ottiche e le percentuali d'azoto delle rimanenti frazioni di sale e così pure le proprietà ottiche delle basi relative, ottenute sempre mediante precipitazione dalle soluzioni acquose con carbonato sodico.

	SALE					BASE			
Frazione e resa	N % calc. 7,32	P. di fus.	cc.ne sol. acq.	Dev.	α_D	P. di fus.	cc.ne sol. alc.	Dev.	α_D
1 gr. 3,5	trov. 7,30	192°-96°	4 %	— 1°,62	— 20°,35	175° —	1,46 %	— 3°,01	— 103°
2 » 1,5	» 6	185°-88°	4,8 »	— 0°,57	— 5°,9	171°-76°	2,6 »	— 0°,33	— 12°,6
3 » 10	» 6,16	158°-61°	1,4 »	+ 0°,39	+ 13°,8	184°-90°	5,33 »	+ 0°,05	+ 0°,48
4 » 13	» 6,68	158°-63°	5 »	+ 1°,10	+ 11°	186°-90°	1,2 »	+ 0°,34	+ 14°,1
5 » 7	» 5,84	100°-06°	5,8 »	+ 2°.25	+ 21°,9	170°-72°	4,4 »	+ 1°,47	+ 16°,7

Il quadro fa vedere una regolare modificazione delle proprietà delle basi in rapporto a quelle dei sali, ma non v'ha assoluta corrispondenza per il fatto che i sali, non tutti hanno, tranne il primo, composizione normale come si vede dal °/₀ in azoto e dai punti di fusione.

Viceversa le basi mostrano una variazione regolare del punto di fusione con la attività ottica. Le attive hanno punto di fusione basso e a mano a mano che diminuisce l'attività il punto di fusione si avvicina alla base racemica (190°).

Con l'acido d-bromo canforsolfonico i risultati non furono così soddisfacenti come per l'acido d-canforsolfonico, però a differenza, se ne ebbero dei sali meno solubili positivi, cui corrispondono delle basi pure positive.

Ciò non ostante l'esperienza prima detta è assolutamente decisiva e ci permette di concludere che:

1. La S α idrossilamminossima è racemica; ad essa deve assegnarsi la formula data che pure risponde perfettamente al suo comportamento chimico.

II. Avendo dimostrato la racemia del composto idrossilamminossimico, possiamo affermare che l'inattività ottica del chetone è dovuta pure a racemia e non a simmetria della molecola, e quindi accettare la formula data.

Cagliari, Istituto Chimico della R. Università.

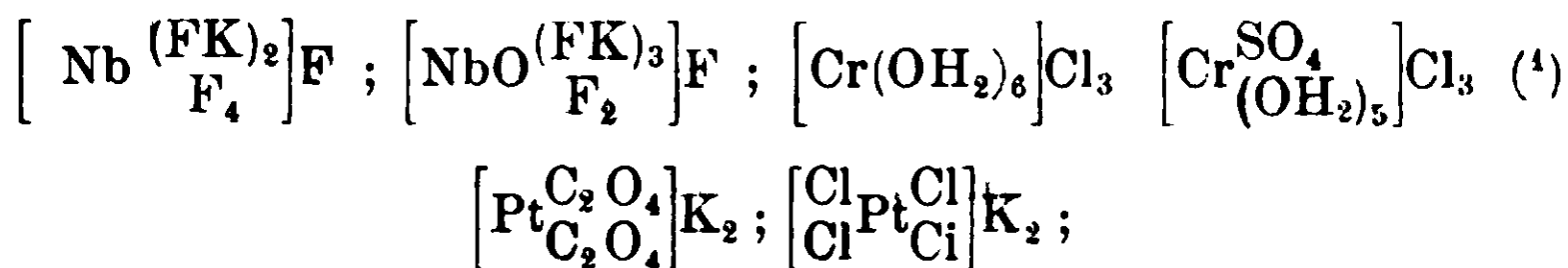
Sopra alcune combinazioni tra i sali di nichel e l' allilamina.

Nota di A. PIERONI e A. PINOTTI.

Per valenze residuali s'intendono quelle azioni dell'affinità che possono aggregare in un insieme stabile, molecole intere o ioni semplici attorno ad un atomo metallico formando un unico ione complesso. Sono valenze intra ioniche di natura speciale a cui Werner ha dato il nome di valenze di coordinazione. Le valenze vere o elettrolitiche sono invece caratterizzate da azioni dell'affinità il cui valore di saturazione è misurato mediante quello dell'atomo di idrogeno o di un gruppo ad esso equivalente. Esiste fra queste due specie di valenze una differenza sostanziale, poichè mentre il valore della valenza elettrolitica è ben determinato, quello della valenza di coordinazione

non lo è affatto o almeno sembra che non lo sia. Così per esempio nelle combinazioni

$$\left[Nb\begin{matrix}(FK)_2\\F_4\end{matrix}\right]F\ ;\ \left[NbO\begin{matrix}(FK)_3\\F_2\end{matrix}\right]F\ ;\ \left[Cr(OH_2)_6\right]Cl_3\ \ \left[Cr\begin{matrix}SO_4\\(OH_2)_5\end{matrix}\right]Cl_3\ (^1)$$

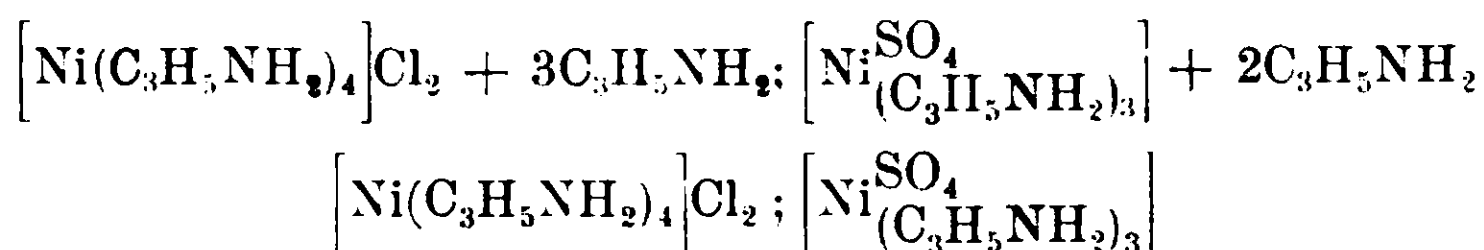
$$\left[Pt\begin{matrix}C_2O_4\\C_2O_4\end{matrix}\right]K_2\ ;\ \left[\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]K_2\ ;$$

si ha che un atomo di ossigeno, una molecola di acqua, un gruppo SO_4, saturano un'unica coordinazione mentre il residuo dell'acido ossalico ne satura due. Va però osservato che i complessi saturanti le valenze di coordinazione sono generalmente gruppi di atomi, o anche atomi semplici, con una o più valenze libere, o molecole elettroliticamente sature contenenti elementi che nella molecola non hanno impegnate tutte le valenze di cui possono disporre. Abbiamo creduto perciò interessante studiare quale influenza hanno i doppi legami alifatici sul numero delle coordinazioni. Dai composti ottenuti e descritti nella parte sperimentale seguente non si può trarre in modo certo nessuna deduzione nè in senso affermativo nè in senso negativo. I sali da noi preparati sono: $NiCl_2 . 9C_3H_5NH_3Cl$; $NiCl_2 . 7C_3H_5NH_2$; $NiCl_2 . 4C_3H_5NH_2$; $NiSO_4 . 5C_3H_5NH_2$; $NiSO_4 . 3C_3H_5NH_2$. Nessuno di questi contiene il nichel latente in unione complessa. Essi in soluzione acquosa si decompongono ed i ioni dei sali semplici componenti si manifestano ai loro reattivi. Il composto $NiCl_2 . 9C_3H_5NH_3Cl$, secondo i risultati ottenuti dalle misure crioscopiche più avanti riportati, mostra avere in soluzione tutti quanti gli ioni espressi dalla formula. Gli altri per azione dell'acqua si idrolizzano dando idrato nicheloso. Le formule però scritte se rappresentano il comportamento dei citati sali a contatto dell'acqua non spiegano affatto le loro proprietà. Il prodotto $NiCl_2 . 7C_3H_5NH_2$ perde nel vuoto sopra l'acido solforico solo tre molecole di allilamina generando il cloruro di nichel tetraamminato $NiCl_2 . 4C_3H_5NH_2$. Il $NiSO_4$ $5C_3H_5NH_3$ dà nelle stesse condizioni $NiSO_4 . 3C_3H_5NH_2$; occorre dunammettere che queste molecole di allilamina siano legate in modo diverso al sale inorganico, fatto che non è possibile determinare in soluzione acquosa evidentemente per l'azione disintegrante troppo energica del solvente, azione che deve provocare lo smembramento dell'ione complesso che si può ammettere si formi e sia istantanea-

(1) Chem. Ztz., 32, 259 (1908).

mente distrutto quando il sale passa in soluzione acquosa. D'altra parte anche nelle cobalti-triammine della formola generale $\left[Co\begin{matrix}X_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]$ i tre radicali x non sono egualmente latenti nella molecola. Anche la cobalticlorodinitrotriammina che Werner formula nel modo seguente: $\left[Co\begin{matrix}Cl\\(NO_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]$ si comporta in soluzione, nell'intervallo di temperatura in cui sono state fatte le esperienze, come un cloruro di un radicale cobalto di-nitrotriammina $\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl$ in cui la regola della costanza del numero di coordinazione del cobalto fa eccezione.

La differenza quindi tra i complessi di Werner e i sali doppi è dovuta al diverso loro comportamento in soluzione acquosa derivante forse più che dalla natura diversa dei legami dai valori di questi; i quali a loro volta dipendono dalla natura dell'atomo metallico che costituisce il nucleo del complesso, dalla natura dell'ione negativo e da quella delle molecole formanti il complesso stesso. Per cui noi siamo d'avviso di dare ai nostri sali le formole seguenti:

$$\left[Ni(C_3H_5NH_2)_4\right]Cl_2 + 3C_3H_5NH_2; \left[Ni\begin{matrix}SO_4\\(C_3H_5NH_2)_3\end{matrix}\right] + 2C_3H_5NH_2$$

$$\left[Ni(C_3H_5NH_2)_4\right]Cl_2 ; \left[Ni\begin{matrix}SO_4\\(C_3H_5NH_2)_3\end{matrix}\right]$$

Per il sale doppio $NiCl_2 . 9C_3H_5NH_3Cl$ dobbiamo solo aggiungere che, mentre in soluzione manifesta la colorazione verde dei sali di nichel, allo stato solido è di un bel colore rosa intenso, passa all'azzurro per azione del calore e ridiventa roseo a freddo. Questo spiccato fenomeno di cromoisomeria, non essendo qui il caso di parlare di ionizzazione è dovuto molto probabilmente ad un fenomeno di dissociazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione del prodotto $NiCl_2 . 9C_3H_5NH_3Cl$.

Si satura l'allilamina con cloruro di nichel seccato a 140°. La reazione avviene con forte sviluppo di calore, per cui è bene raffreddare dapprincipio per impedire una eccessiva perdita di allil-

amina. La soluzione che ha colore azzurro simile a quello caratteristico dei sali di rame, si addiziona di acido cloridrico concentrato fino a reazione acida. Il passaggio dalla reazione alcalina alla neutra e acida è avvertito da un cambiamento di colore che passa da azzurro a verde smeraldo. Si concentra poi a bagno maria ; la soluzione calda e satura assume di nuovo colorazione azzurra che col raffreddamento diventa verde giallastra intanto che si formano in abbondanza lamine quadrate deliquescentissime. A causa della loro forte igroscopicità non abbiamo potuto fare studi cristallografici. Il prodotto fu filtrato rapidamente alla pompa seccato tra carta bibula e posto nel vuoto sopra acido solforico. Il composto secco è di un bel colore rosa intenso, ma per tracce di umidità diviene giallo: per questa ragione in presenza dell'acqua madre si ha l'illusione di avere due prodotti. È solubile in acqua e in alcool con colorazione verdognola, ha reazione neutra, ha sapore ardente e presenta spiccatissimo il fenomeno della cromoisomeria passando all'azzurro per riscaldamento e ritornando roseo per raffreddamento. L'analisi presenta particolari difficoltà in causa della igroscopicità e soprattutto perchè non è possibile ossidare con bromo l'idrato nicheloso precipitato con potassa o soda caustica se non dopo la completa distruzione della allilamina. La determinazione elettrolitica che abbiamo pure tentata ci ha dato per il nichel valori sensibilmente in difetto. Noi abbiamo trovata buona la pratica di scaldare la sostanza in istufa a 140° previa aggiunta di alcune goccie di acido nitrico concentrato, con che essa incarbonisce. Si ottiene così ossido di nichel misto a materia carboniosa, si riprende con acqua bollente e acido nitrico e si precipita a caldo con potassa caustica e bromo. Le analisi quantitative che abbiamo fatto su questo composto furono numerose perchè a causa della non perfetta secchezza del prodotto e della accennata grandissima igroscopicità si ottenevano percentuali sempre diverse; costante era invece il rapporto fra nichel e cloro come risulta dalla seguente tabella.

Peso sostanza	Peso del	Valori Ni %					
Gr. 0,6744	NiO gr. 0,0446	5,19	(Questa determinazione fu eseguita senza distruzione di allilammina e non fu possibile l'ossidazione con bromo).				
» 0.2001	Ni gr. 0,0111	5,59	(Determinazione elettrolitica).				
			Peso sostanza in gr.	cc. $AgNO_3$ N/10 impiegati	Cl %	Rapporto fra atomi di Ni	Cl
	NiO						
Anal. I.) » 0,3086	0,0222	5,65	0,2220	24,90	37,75	1	11
» I[b]) » 0.4028	0,0290	5,66	»	»	»	»	»
» II.) » 0,3982	0,0304	5,999	0,4332	48,60	39,82	1	11.03
Calc. per $NiCl_2.9C_3H_5NH_3Cl$		6.05			40,09		

Gr. 0,1684 di sostanza diedero cm.³ 20,20 di azoto, t. 25°, B 761.

N % trovato 13,39; calcolato per $NiCl_2 . 9C_3H_5NH_3Cl$ 13,00.

La sostanza adoperata per l'ultima analisi si poteva ritenere perfettamente secca essendo stata conservata per tre settimane nel vuoto sopra acido solforico. Data la concordanza coi valori calcolati, possiamo concludere che il composto non abbia acqua di cristallizzazione. Abbiamo determinato il peso molecolare del prodotto col metodo crioscopico: gr. 0,1092 di sostanza sciolti in gr. 34,29 di acqua hanno dato per abbassamento:

1 lettura	0,12
2 »	0.13
2 »	0,13

Peso molecolare trovato 46,29

» » calcolato 972,73 (per $NiCl_2 . 9C_3H_5NH_3Cl$.

Numero degli ioni in soluzione trovati 21

» » » » calcolati 21.

Preparazione del composto $NiCl_2 . 7CH_3H_5NH_2$

Ad alcuni grammi di allilamina secca si aggiunge cloruro di nichel (seccato a 140°) fino a saturazione mantenendo la massa raf-

freddata. Dopo 24 ore appaiono i primi cristalli azzurri in forma di tavole quadrate in seno a un liquido verde mare. Si lascia allora lentamente svaporare l'alliamina con che i cristalli aumentano di volume. Questi non sono conservabili se non in presenza dei vapori di allilamina perchè sfioriscono rapidamente perdendo in 24 ore circa il 39 % del loro peso, corrispondente a tre molecole di allilamina, e dando un composto verde simile all'idrato nicheloso della composizione $NiCl_2 . 4C_3H_5NH_2$ stabile all'aria. Per separare il composto dalle acque madri si chiude il recipiente che lo contiene e lo si capovolge lasciando così sgocciolare il liquido dalla massa cristallina. I cristalli rimangono aderenti alle pareti del recipiente mentre quasi tutta la parte liquida si separa. Abbiamo creduto interessante determinare la perdita in peso del prodotto ogni ventiquattro ore. A tale scopo i cristalli si asciugano fra carta da filtro si pesano rapidamento in pesa filtro che si colloca aperto nel vuoto sopra acido solforico. I risultati sono riassunti nella seguente tabella:

Data	Peso del pesafiltro vuoto	Peso sostanza e pesafiltro	Peso sostanza	Diminuzione trovata in gr.	Diminuzione trovata %	Perdita % calcolata
4-5-1914	g. 30-4.9290	g. 30-3,3430	g. 1,5860			% Calcolata
5-5-1914	»	g. 30-3,8313	g. 1,0977	g. 0,4883	30.788	per 3 mol. di
6-5-1914	»	g. 30-3,8552	g. 1,0938	g. 0,0035	(nelle prime	$C_2H_5NH_5$ da
7-5-1914	»	g. 30-3,8402	g. 1,0888	g. 0,0050	24 ore)	$NiCl_2$.
8-5-1914	»	g. 30-3,8428	g. 1,0862	g. 0,0026	perd. media	$7C_3H_5NH_2$
10-5 1914	»	g. 30-3,8452	g. 1,0738	g. 0,0024	per ogni 24	
13-5-1914	»	g. 30-3,8592	g. 1,0698	g. 0,0040	ore success.	
					0,22 % del	
					peso totale.	
		Perdita totale gr.		0,5162	32,54	32,32

Dalie analisi quantitative eseguite ci risultano i seguenti valori:

Peso sostanza	Peso NiO	Ni %	Peso sostanza	Trovato	Cl %	Rapporto fra Ni	Rapporto fra Cl
1° gr. 0.2624	0,0390	11,68	0,6022	AgCl g. 0,3382	13,90	58,7	69,86
2° gr. 0.3980	0,0580	11,45	0,2578	cc. 9,90 di $AgNO_3\ ^n/_{10}$	13,63	58,7	69,88
3° —	—	—	0,4158	cc. 16,00	13,66		
Calcolato per $NiCl_2 . 7C_3H_5NH_2$		11,12			13,43		

Il composto $NiCl_2 . 7C_3H_5NH_2$ ha forte odore di allilamina ed è idrolizzato dall'acqua con formazione di idrato nicheloso, per aggiunta di acido cloridrico conc. dà il composto $NiCl_2 . 9C_3H_5NH_3Cl$, neutralizzandolo con acido solforico diluito e concentrando debitamente si ha una massa verde amorfa incristallizzabile. Il nichel contenuto vi è determinabile solo dopo distruzione deil'allilamina nel modo sopradescritto; il cloro è facilmente determinabile per via gravimetrica e col metodo del Volhard.

Prodotto $NiSO_4 . 5C_3H_5NH_2$

A differenza del cloruro, il solfato di nichel non reagisce anidro con l'allilamina; occorre anzi aggiungere un po' d'acqua come dirò in appresso. Non si verifica nella reazione alcun sensibile cambiamento di temperatura, anzi la reazione è favorita dal riscaldamento.

Preparazione. A contatto di alcuni grammi (10,15) di allilamina si pongano alcuni cristalli piuttosto grossi di $NiSO_4 . 7H_2O$, si aggiungono alcune goccie di acqua, si riscalda debolmente agitando la massa. Quando i cristalli non mostrano di sciogliersi più si filtra e si lascia raffreddare lentamente. Dopo circa 12 ore la cristallillazione è completa e il prodotto che si ottiene è azzurro simile per il colore e per la forma dei cristalli al precedente. Si noti però che a differenza di quello l'acqua madre è perfettamente scolorita. I cristalli sfioriscono all'aria perdendo in alcuni giorni circa il 26 % di peso corrispondente a due molecole di allilamina e dando come residuo un prodotto verde polverulento, decomponibile dall'acqua, pressochè inodoro. Noi abbiamo determinato le perdite in peso subite ogni 24 ore conservando la sostanza in essicatore a vuoto sopra l'acido solforico.

Data	Peso del pesafiltro vuoto	Peso sostanza e pesafiltro	Peso sostanza	Diminuz. trov.		Perdita % calcolata
				in gr.	%	
19-6	30-2,7900	30-2,2786	0,5114			Per 2 mol. di
20 »	»	» 2,3312	0,4588	0,0526	9,72	$C_3H_5NH_2$
21 »	»	» 2,3658	0,4242	0,0346		da
22 »	»	» 2,3908	0,3992	0,0250		$NiSO_4.5C_3H_5NH_2$
23 »	»	» 2,4130	0,3770	0,0222		↓
			Totale gr.	0,1344	26,28	26,04

All'analisi gr. 0,5634 diedero gr. 0,0976 di NiO
» 0,2380 » » 0,1237 di $BaSO_4$.

	Trovato		Calcolato
	I.	II.	per $NiSO_4.5C_3H_5NH_2$
Ni °/₀	13,60	—	13,55
S °/₀	—	7,13	7,27

Il composto $NiSO_4 . 5C_3H_5NH_2$ sospeso in acqua trattato con acido cloridrico concentrato fino a reazione acida concentrato a bagno maria depone ben cristallizzato il composto $NiCl_2 . 9C_3H_5NH_3Cl$ come risulta dai dati seguenti:

Gr. 0,4200 di sostanza diedero gr. 0,0314 di NiO eq. 5,87 °/₀ di Ni.

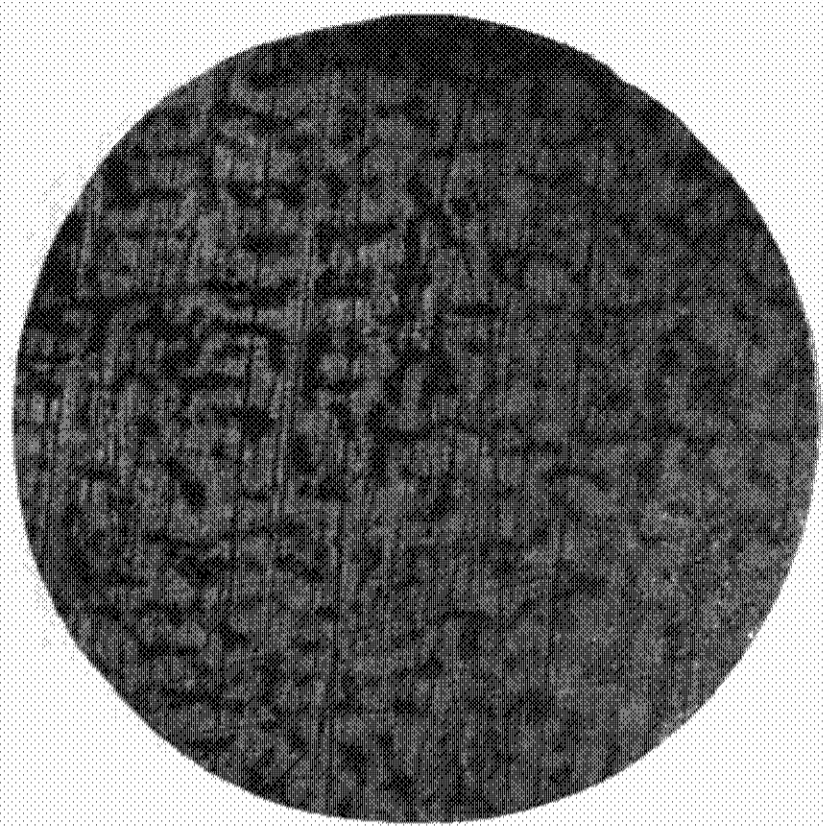
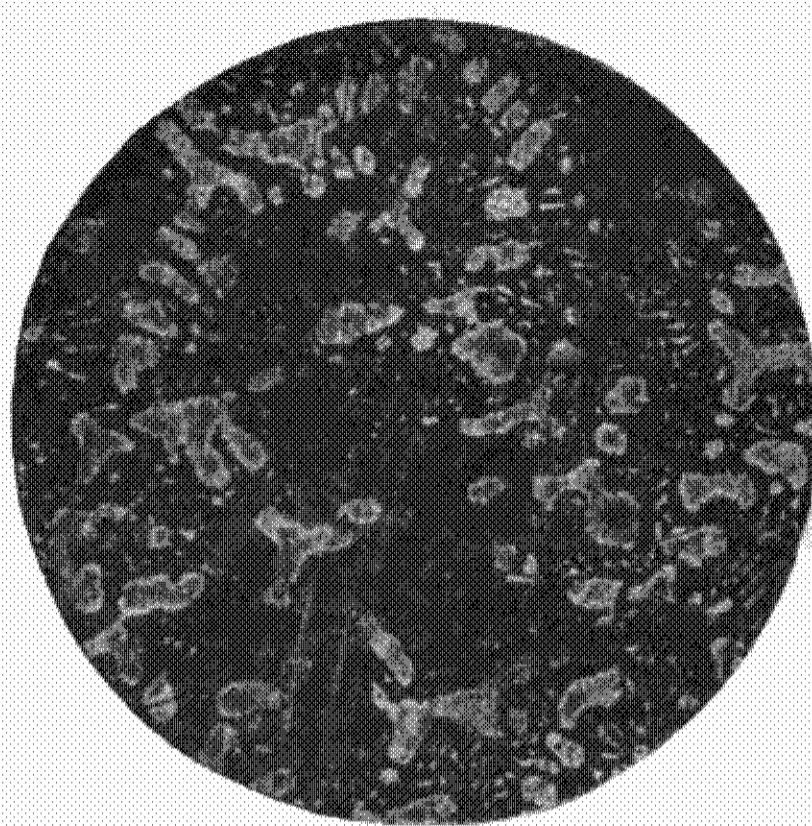
Gr. 0,3426 » consum cc. 37,90 di $AgNO_3N/_{10}$ eq. 39,27 di cloro da cui si ha che ad 1 atomo di nichel corrispondono 11 atomi di cloro.

Ci occupiamo tuttora di questo studio.

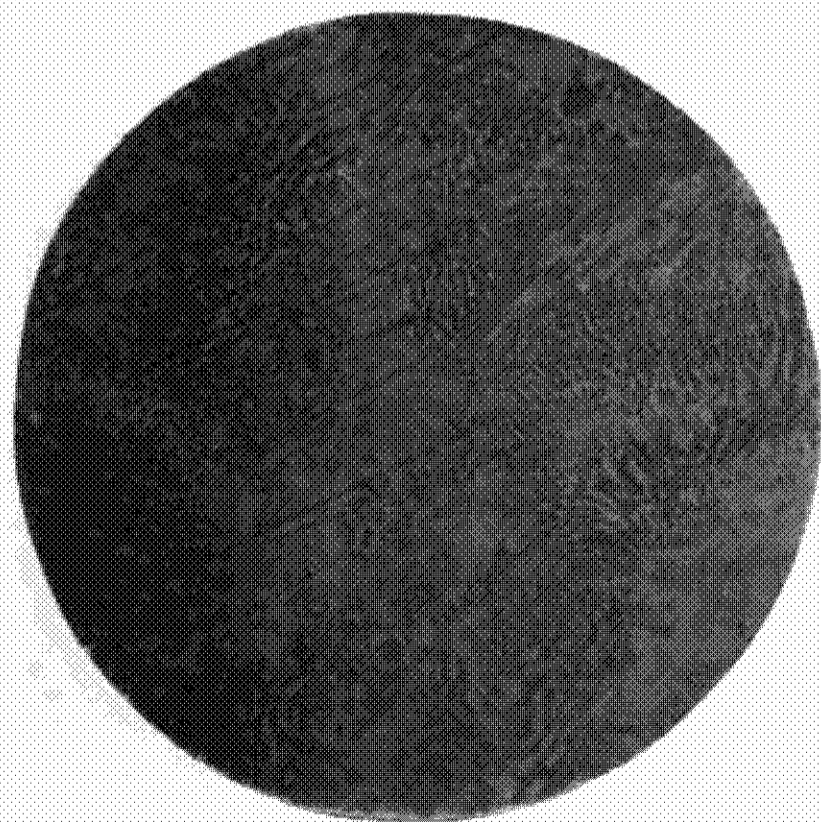
Bologna — Istituto di chimica farmaceutica della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

N. PARRAVANO. — Le leghe quaternarie di nichel-rame-oro-argento.

Nr. 23 × 120
Fig. 1

Nr. 42 × 120
Fig. 2

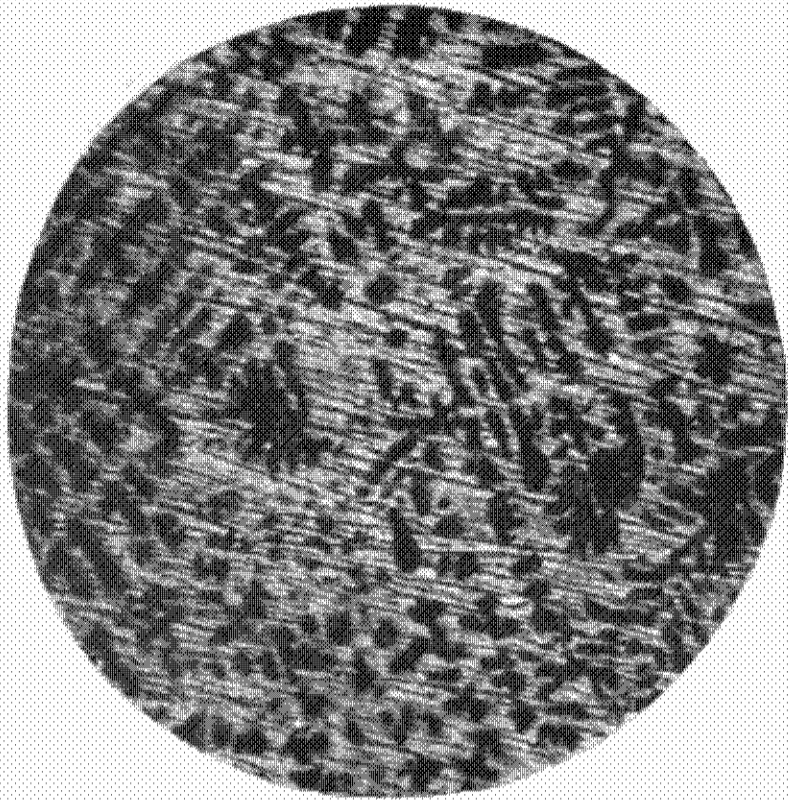
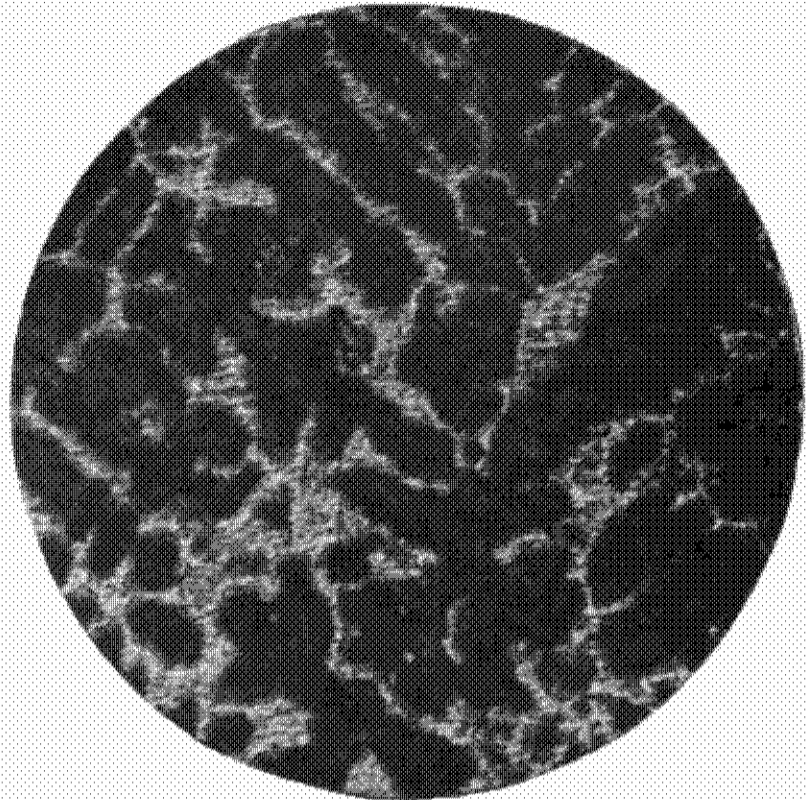
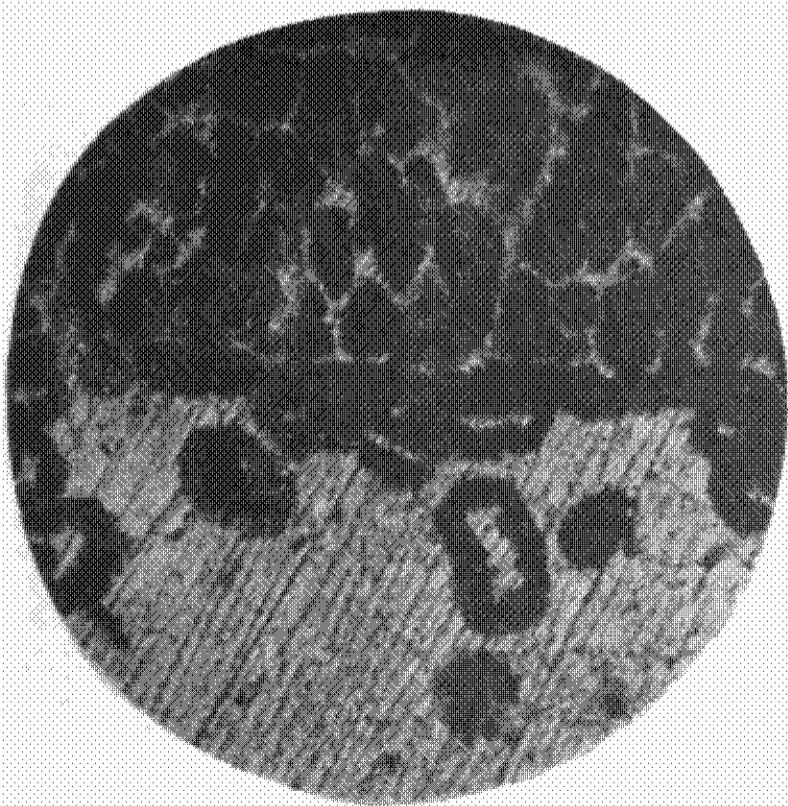
Nr. 51 × 120
Fig. 3

Nr. 13 × 120
Fig. 4

N. PARRAVANO. — Le leghe quaternarie di nichel-rame-oro-argento.

Nr. 42 × 120
Fig. 5

Nr. 44 × 120
Fig. 6

Nr. 185 × 120
Fig. 7

Nr. 185 × 150
Fig. 8

Le leghe ternarie di nichel-rame-piombo

Nota di N. PARRAVANO

I sistemi con lacuna di miscibilttà allo stato liquido hanno un doppio interesse, teorico c pratico. Sono interessanti dal punto di vista teorico per i rapporti di equilibrio che qui intervengono, e che non hanno ancora avuto la larga documentazione sperimentale che invece già si possiede per i sistemi con miscibilità liquida completa, e dal punto di vista pratico per il vantaggio che se ne trae nella tecnica allo scopo di separare fra loro svariati prodotti metallurgici.

Basterà infatti ricordare che della proprietà dei rispettivi liquidi metallici di dividersi in due strati si fa uso per eliminare il piombo dallo zinco, per togliere l'argento al piombo (processo Parkes) [1], per separare il nichel da rame e ferro (processo Orford) e che ad essa si ricorre continuamente per accumulare in una scoria tutte le impurezze che accompagnano i minerali.

Quel che occorre conoscere in tutti questi casi sono i rapporti, di solubilità nei sistemi in questione: i diagrammi di fusione, che rappresentano anche i rapporti di solubilità, permettono di ricavare i valori di solubilità alle temperature iniziali di solidificazione e di farsi quindi un'idea generale dell'ordine di grandezza delle concentrazioni limiti dei rispettivi strati.

In questa nota è descritto il diagramma di fusione delle leghe di nichel-rame-piombo, le quali presentano appunto la caratteristica di essere parzialmente miscibili allo stato liquido.

Le leghe di nichel e rame formano una serie continua di cristalli misti di cui il punto di fusione si abbassa in modo continuo da quello del nichel e quello dei rame. 1 valori di temperatura assunti qui come caratteristici della rispettiva curva di fusione sono gli stessi che in una nota precedente sulle leghe di Ni-Mn-Cu [2], a cui rimando anche per la letteratura sull'argomento.

Diversamente si comportano le leghe di Ni-Pb e Cu-Pb.

Le leghe di Ni-Pb sono state studiate da Portevin [3] e da Voss [4] con risultati ben concordanti. Qui si è assunto per questa coppia il diagramma dato dal Guertler [5]: la curva di fusione si abbassa dal

(1) Kremann e Hofmeier, Monatshefte, *32*, 563 (1911).
(2) Gazz. chim. it., *42*, II. 385 (1912).
(3) Révue de Métallurgie, *4*, 814 (1907).
(4) Zeit. Anorg. Ch., *57*. 45 (1908).
(5) Metallographie. I Band, pag. 590.

punto di fusione del nichel (1451°) a 1338°, temperatura dell'equilibrio invariante fra un solido e due liquidi, uno con circa 30 e l'altro con circa 85 % di Pb; da 1338° e 85 % di Pb la curva di fusione torna ad abbassarsi rapidamente sino ad un eutettico che si può ritenere costituito di Pb praticamente puro e che solidifica a 327°. Portevin ammette che il solido primario che qui si separa sia Ni puro, mentre Voss ritiene che esso possa contenere sino a circa 3 % di Pb. Noi ammetteremo con Portevin che si tratti di Ni puro, anche perchè la presenza di soluzioni solide con tenori così piccoli farebbe variare solo per una zona piccolissima del triangolo delle concentrazioni le considerazioni che sarò per esporre.

Le leghe di Cu-Pb sono state studiate da vari autori, pure esse con risultati abbastanza concordanti. Hanno un comportamento in tutto simile a quello delle precedenti, e i limiti di miscibilità liquida sono circa 36 e 85 % di Pb [1]. Friedrich [2], che ha voluto recentemente stabilire con l'analisi la composizione dei due liquidi in equilibrio, ha trovato valori un po' diversi, e cioè le concentrazioni del piombo nei due strati sarebbero 46 e 81 %. Io invece ho assunto i valori 36 e 85, intorno a cui di poco oscillano i risultati dei vari sperimentatori che hanno determinato la curva di liqnidus con le curve di raffreddamento, perchè ottenuti con lo stesso metodo di ricerca qui adoperato per le leghe ternarie. Facendo diversamente, i valori avuti per le leghe ternarie non sarebbero stati senz'altro confrontabili con quelli ammessi per le binarie.

Circa la natura dei solidi, ammetteremo con Friedrich e Léroux [3] che essi siano Cu puro o quasi e Pb puro.

Ciò premesso, supponendo che nelle leghe ternarie non compaiano fasi diverse da quelle esistenti nei binari, vediamo schematicamente quale potrà aspettarsi che sia il diagramma di stato di un sistema ternario, in cui i sistemi binari limiti abbiano le caratteristiche indicate.

Nella fig. 1 supponiamo che A = Ni, B = Cu, D = Pb. Data l'esistenza di due tratti di lacuna liquida, uno sopra AD e un'altro sopra

(1) Guertler, loc. cit.
(2) Metall und Herz. *10*. 575 (1913).

BD, due sono le ipotesi più semplici che possono farsi circa la maniera in cui le due lacune binarie si continuano nell'interno del triangolo : le due lacune possono andarsi restringendo e presentare ognuna un punto critico, oppure le due lacune possono continuarsi l'una

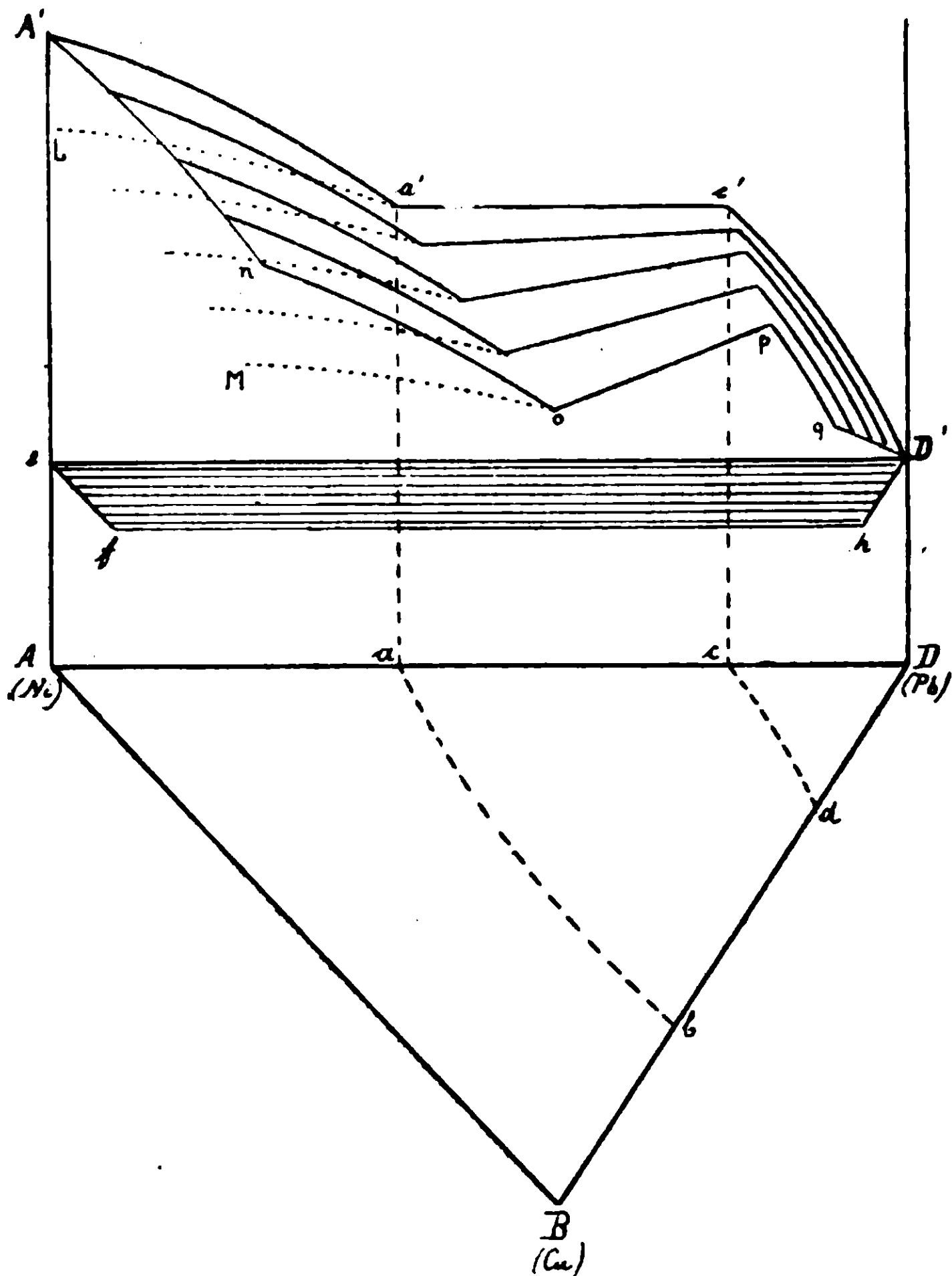



Fig. 1.

nell'altra originando tutta una zona di lacuna liquida che interrompe la continuità della superficie di fusione, e divide questa in due parti nettamente distinte.

Nel caso di Ni-Cu-Pb, le esperienze più sotto riportate dimostrano che è appunto questo secondo caso che qui si verifica, e perciò in fig. 1 è supposto che le tratteggiate ab e cd siano le due curve limiti di una estesa zona di lacuna che separa l'uno dall'altro i due campi AabB e cdD di miscibilità completa allo stato liquido.

Vediamo ora come si comportano durante la solidificazione i miscugli dei tre campi indicati.

Un miscuglio qualunque dell'area AabB incomincia a solidificare separando cristalli misti di (NiCu): il punto rappresentativo delle composizioni che il liquido va successivamente assumendo si sposta nella maniera nota sull'area AabB sino a che perviene sulla ab. Qui si origina un secondo liquido, di cui la composizione è data dal punto coniugato della cd, e, mentre la temperatura continua ad abbassarsi, si compie la reazione:

$$\text{liq. ab} = \text{liq. cd} + \text{solido (AB)}.$$

Durante questa reazione la composizione di uno dei liquidi varia lungo la ab, e quella dell'altro lungo la cd, e così finchè il liquido della serie ab è scomparso. Allora la solidificazione continua allo stesso modo di prima, ed il punto rappresentativo del liquido si sposta sull'area cdD finchè perviene in D, dove finisce di solidificare.

I miscugli dell'area abcd mancano del primo intervallo di solidificazione, e si comportano come i miscugli dell'area AabB quando questi sono arrivati sulla ab; quelli dell'area cdD mancano del primo e secondo intervallo, e si comportano come i miscugli AabB quando il liquido ab è scomparso ed è rimasto solo il liquido cd.

Nel diagramma nello spazio perciò si troverà, andando da sopra in sotto: una superficie iniziale di solidificazione A'a'c'D'q p o n con l'aspetto indicato nella figura; una superficie La'c'p o M, su cui sono contenute le temperature alle quali si inizia la formazione di due liquidi, e di essa una parte sta al di sotto della superficie di inizio (la parte La'oM tratteggiata nella figura), e un'altra, a'c'p o, è comune alla superficie iniziale di solidificazione; infine un piano orizzontale, e f h D', su cui sono comprese le temperature finali di solidificazione, le quali hanno lo stesso valore per tutte le leghe.

Sarà facile ora comprendere il risultato delle esperienze eseguite sulle leghe di Ni-Cu-Pb.

(Con C. Mazzetti)

Le esperienze sono state fatte nella maniera solita in provette di porcellana in ambiente di azoto: si partiva da una lega originale, di cui si cambiava successivamente per cinque o sei volte la composizione con opportune aggiunte.

I risultati sono esposti qui appresso. Le leghe sono ordinate secondo il contenuto crescente di rame.

N. d'ordine	Comp. in % in peso			Temperature iniziali di solidificaz.	Temperature di formaz. di due strati liquidi	Temperature finali di solidificaz.
	Ni	Cu	Pb			
37	50	0	50	1340°	—	327°
38	47,5	5	47,5	1318	—	»
1	10	10	80	1100	—	»
2	20	10	70	1225	—	»
3	30	10	60	1260	—	»
4	40	10	50	1280	—	»
39	45	10	45	1290	—	»
5	50	10	40	1295	—	»
6	60	10	30	1305	—	»
7	70	10	20	1354	1290°	»
8	80	10	10	1390	—	»
68	12,5	12,5	75	1120	—	»
61	75	12,5	12,5	1360	—	»
69	25	15	60	1210	—	»
83	30	15	55	1228	—	»
71	35	15	50	1245	—	»
40	42,5	15	42,5	1275	—	»
73	55	15	30	1296	—	»
67	17,5	17,5	65	1160	—	»
60	65	17,5	17,5	1336	—	»
9	10	20	70	1045	—	»
10	20	20	60	1165	—	»
11	30	20	50	1215	—	»
41	40	20	40	1245	—	»
13	50	20	30	1255	—	»
14	60	20	20	1315	1260	»
15	70	20	10	1355	1210	»
66	22,5	22,5	55	1172	—	»
59	55	22,5	22.5	1290	1210	»
70	15	25	60	1095	—	»
65	25	25	50	1178	—	»
42	37,5	25	37,5	1230	—	»
58	50	25	25	1272	-	»
64	27,5	27,5	45	1180	—	»
57	45	27,5	27,5	1242	—	»
16	10	30	60	1025	—	»
77	15	30	55	1072	—	»
17	20	30	50	1110	—	»
18	30	30	40	1195	—	»
43	35	30	35	1210	—	»

N. d'ordine	Comp. in % in peso			Temperature iniziali di solidificaz.	Temperature di formaz. di dne strati liquidi	Temperature finali di solidificaz.
	Ni	Cu	Pb			
19	40	30	30	1220°	—	327°
20	50	30	20	1276	—	»
21	60	30	10	1325	—	»
44	32.5	35	32,5	1190	—	»
72	15	35	50	1074	—	»
78	20	35	45	1110	—	»
45	30	35	35	1175	—	»
75	45	35	20	1255	1155°	»
46	25	37,5	37,5	1135	—	»
63	37,5	37,5	25	1215	1140	»
84	0	40	60	960	—	»
22	10	40	50	1020	—	»
47	20	40	40	1105	—	»
79	25	40	35	1125	—	»
25	40	40	20	1225	1120	»
26	50	40	10	1285	1120	»
48	15	42,5	42,5	1065	—	»
62	42,5	42,5	15	1250	1085	»
49	10	45	45	1020	—	»
80	20	45	35	1100	—	»
52	27,5	45	27,5	1165	—	»
76	35	45	20	1215	—	»
50	5	47,5	47,5	975	—	»
51	0	50	50	958	—	»
27	10	50	40	1018	—	»
81	15	50	35	1095	—	»
28	20	50	30	1100	—	»
53	25	50	25	1160	—	»
29	30	50	20	1190	1060	»
30	40	50	10	1245	1050	»
82	10	55	35	1015	—	»
74	15	55	30	1070	—	»
54	22,5	55	22,5	1152	—	»
83	0	60	40	965	—	»
31	10	60	30	1045	—	»
32	20	60	20	1134	1010	»
33	30	60	10	1190	1015	»
55	17.5	65	17,5	1135	—	»
34	10	70	20	1080	990	»
35	20	70	10	1155	995	»
56	12,5	75	12,5	1115	—	»
36	10	80	10	1094	970	»

La posizione delle varie leghe nell'interno del triangolo delle concentrazioni si può ricavare dalla fig. 2, dove sono indicate con i numeri d'ordine della tabella.

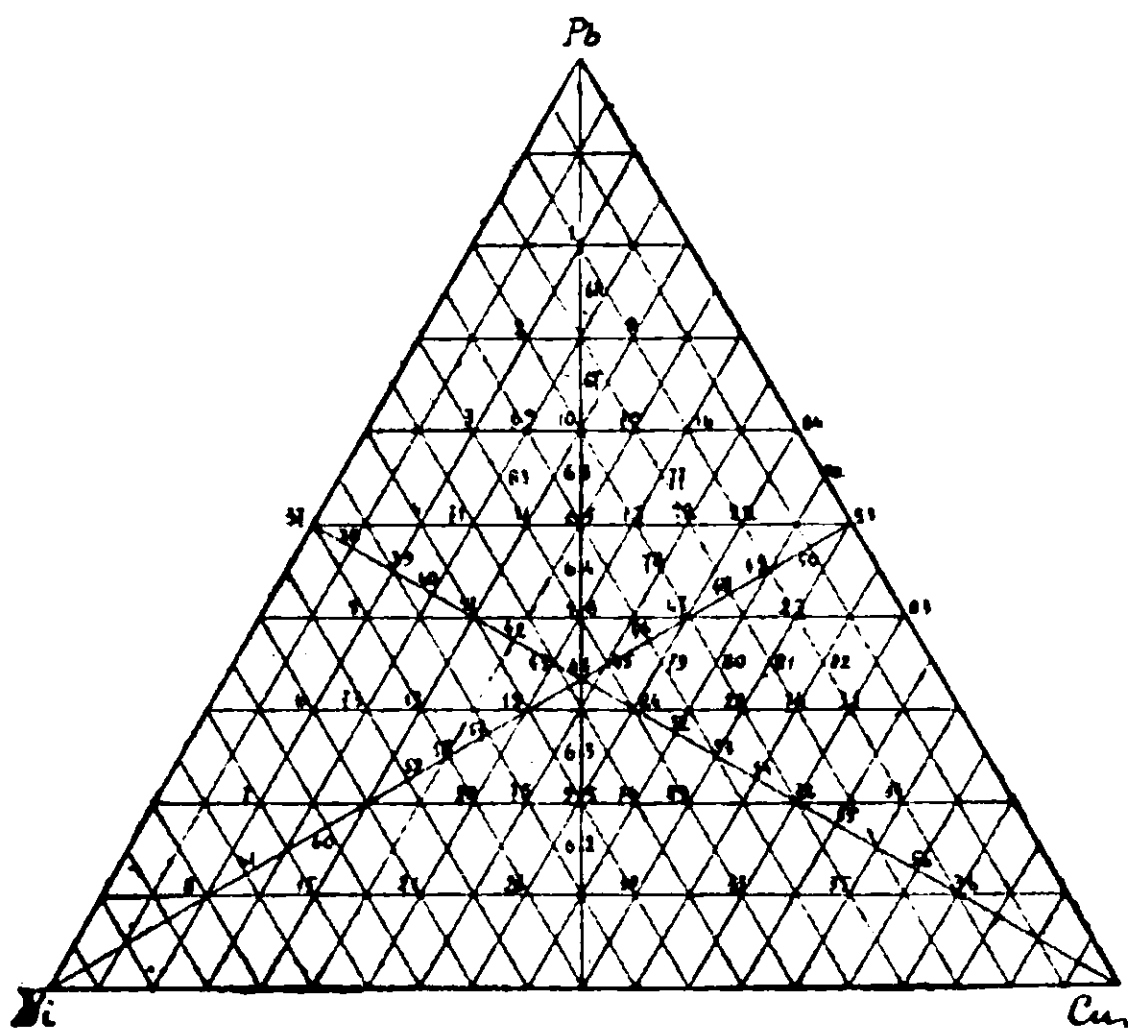



FIG. 2.

In fig. 3 sono tracciate di 25° in 25° le isoterme della superficie iniziale di solidificazione. La forma della superficie, e le tre parti di essa di cui si è parlato avanti risultano evidentissime. Anche molto evidente è il contorno della zona di lacuna. Le isoterme nell'interno della lacuna sono, come è noto, linee rette che congiungono punti coniugati sulle due curve limiti: queste rette s'incontrano ad angolo molto netto con le isoterme della zona di miscibilità liquida completa, e i punti d'angolo sono punti della linea limite della lacuna. Questi punti d'angolo, come si vede, si allineano molto bene lungo due curve che sono tratteggiate nella figura e che si svolgono molto regolarmente dal lato Ni-Pb all'altro Cu-Pb.

Per l'equilibrio invariante Cu- due liquidi, nel sistema Cu-Pb. Guertler ammette per temperatura di equilibrio 952°: nel nostro diagramma è invece indicata la temperatura di 962° che risulta dalle esperienze con le leghe Nr. 51, 83, 84. Essa è un po' più alta di quella generalmente ammessa, ma è ben d'accordo anche con i risultati di esperienze sulle leghe di Cu-Zn-Pb di cui mi occuperò in altro lavoro.

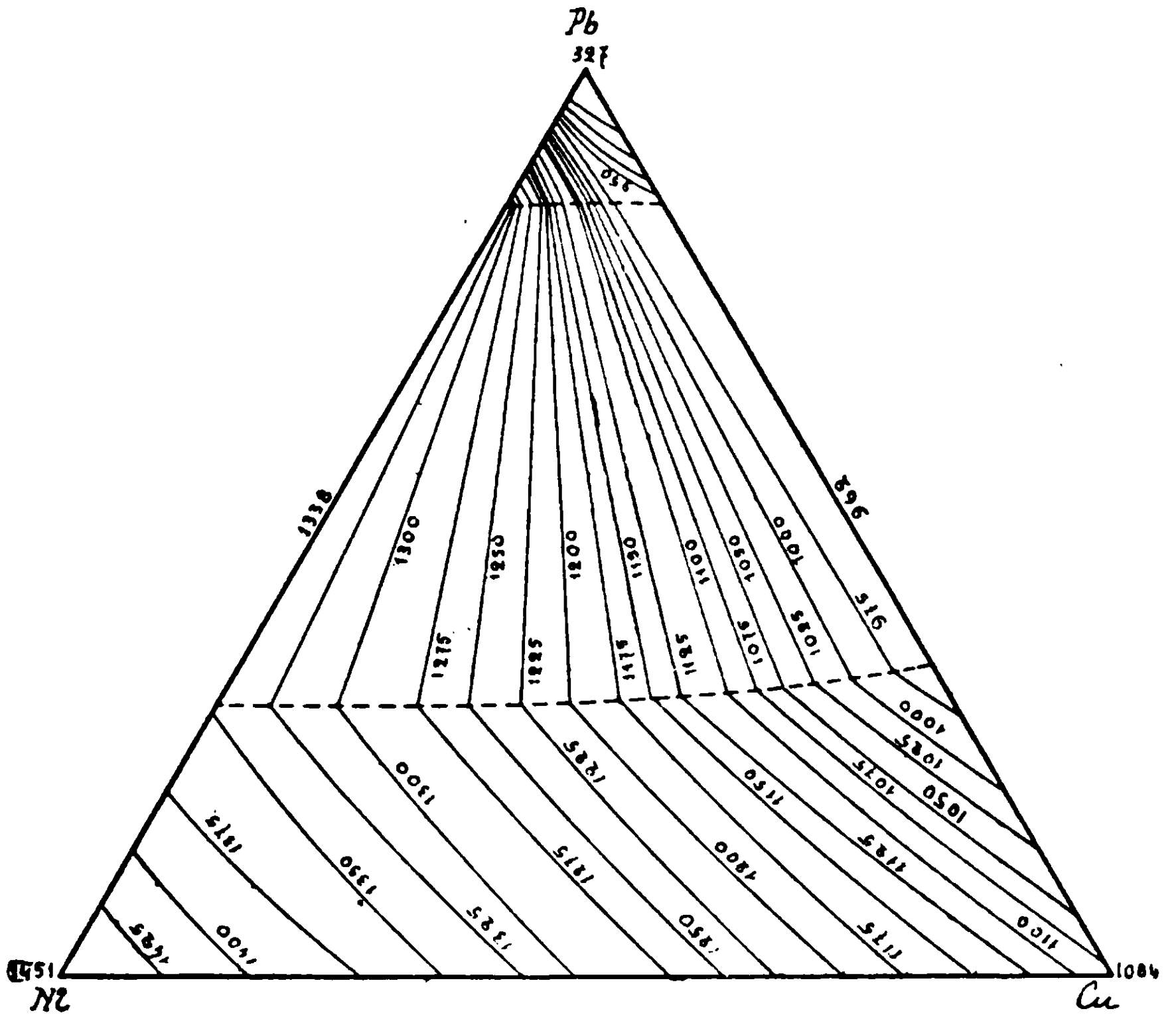



FIG. 3.

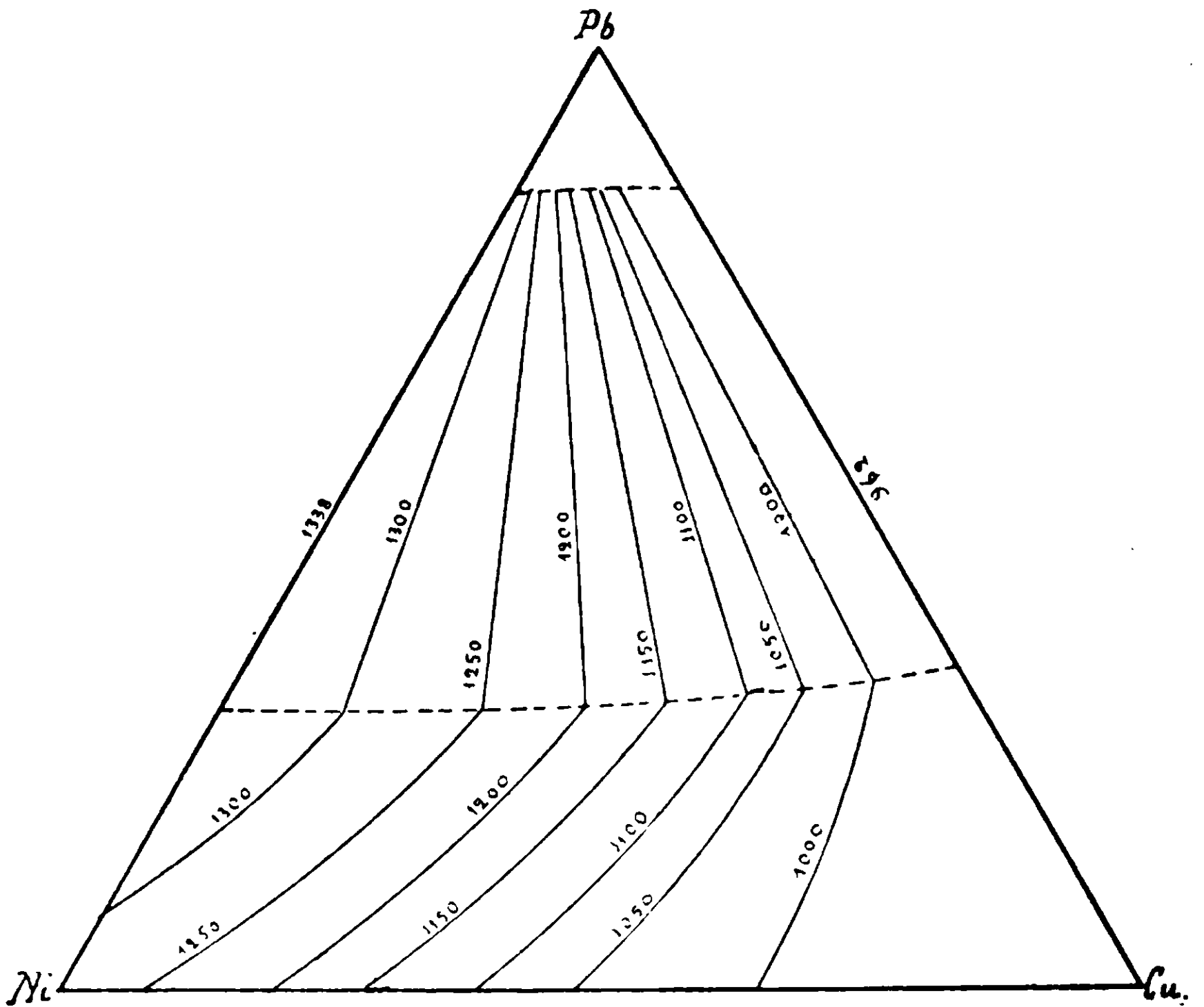



FIG. 4.

Nella fig. 4 sono riprodotte le isoterme di 50° in 50° della superficie di formazione di due liquidi. Per i miscugli compresi fra le due curve limiti della lacuna le temperature di formazione di due liquidi sono naturalmente le stesse che le temperature iniziali di solidificazione, e perciò i tratti relativi di isoterme sono gli stessi che nella fig. 3. Al di sotto delle superficie rappresentate nelle fig. 3 e 4 si trova un piano a 327°, temperatura a cui tutte le nòstre leghe finiscono di solidificare.

La struttura microscopica delle leghe è quella che si può facilmente dedurre da quanto si è detto: esse sono tutto costituite di cristalli misti di (NiCu) in mezzo a cui si trovano cristalli di piombo. Per darne un'idea riportiamo nella tavola un microfotogramma che riproduce la struttura della lega Nr. 26.

A parte l'argento, le impurezze principali del piombo d'opera sono: rame, arsenico, antimonio, stagno, nichel, cobalto, ferro, bismuto, solfo. La maggior parte di questi elementi viene eliminata con una fusione ossidante, provocando cioè con vari mezzi l'ossidazione del metallo fuso: le impurezze si ossidano di preferenza, e gli ossidi formatisi vengono facilmente asportati. Solo il rame e il bismuto non si riesce a portarli via a questo modo. Per allontanare il rame occorre sottoporre il metallo grezzo ad una operazione a parte: lo si mantiene cioè ad una temperatura di poco superiore a quella di fusione, il rame viene allora alla superficie in forma di croste, e queste possono essere separate.

Nelle croste, assieme al rame, si trova anche il nichel. Schnabel riporta per un campione di esse i valori di contenuto in Cu e in Ni:

$$\text{Cu} \quad 17{,}97 \qquad \left.\begin{matrix}\text{Ni}\\ \text{Co}\end{matrix}\right\} \; 1{,}09$$ [1].

Per la presenza di solfo è probabile che solo poco rame e nichel siano contenuti nel piombo d'opera allo stato metallico; ad ogni modo, qualunque siano le quantità presenti come tali, il nostro diagramma dà ragione della possibilità di eliminare nichel assieme a rame con uno stesso procedimento. L'eutettico ternario coincide praticamente col vertice Pb; perciò i miscugli nelle vicinanze di Pb, a temperature intermedie fra quelle di inizio e di fine della solidificazione, sono

[1] Metallhüttenkunde, I, 581 (Springer, Berlin 1901).

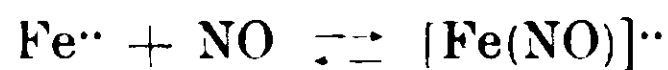
costituiti da una parte solida, che contiene sotto forma di cristalli misti la massima parte del nichel e rame presenti, e di una liquida che risulta di piombo quasi puro: i cristalli di nichel-rame sono più leggeri, vengono a galla e possono essere così eliminati. Siccome la quantità di cristalti cresce a mano a mano che la temperatura si abbassa dal valore corrispondente all'inizio di solidificazione a quello del piano eutettico, la condizione migliore di lavoro è una temperatura del bagno bassa quanto è possibile. La rapida discesa della superficie di fusione in vicinanza di Pb assicura la buona riuscita dell'operazione, perchè permette oscillazioni nella temperatura del bagno entro limiti piuttosto ampi, senza che la possibilità della separazione venga a mancare.

Padova, Laboratorio di Chimica Applicata della R. Università, e Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Su un preteso composto cristallizzato fra cloruro ferroso e biossido di azoto.

Nota di I. BELLUCCI.

Recentemente ho uvuto occasione di riassumere [1] lo stato attuale delle conoscenze intorno al noto fenomeno dell'assorbimento del biossido di azoto da parte delle soluzioni dei sali ferrosi. Riferendomi per ogni ulteriore delucidazione e notizia alla esposizione ora citata, rammenterò qui soltanto che l'assorbimento stesso operato dalla soluzione acquosa di un sale ferroso di tipo semplice, può così genericamente rappresentarsi:

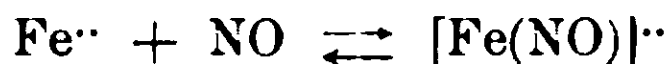
$$Fe^{\cdot\cdot} + NO \rightleftarrows [Fe(NO)]^{\cdot\cdot}$$

per cui prende origine lo ione complesso bivalente $[Fe(NO)]^{\cdot\cdot}$, colorato in bruno scuro ed avente un netto carattere di catione.

Basandosi sulle speciali conoscenze acquisite intorno all'assorbimento in questione e sopra un insieme ormai imponente di fatti, che stanno a dimostrare nella maniera più evidente la estesa capacità che possiede il gruppo NO di funzionare nei complessi metallici come molecola neutra (a somiglianza delle molecole di H^2O,NH^3,Py, ecc.), devesi ammettere che nel complesso Fe(NO) il ferro si mantiene di

(1) Rendic. Soc. chim. it., Vol. V, pag. 301 (1913).

tipo bivalente e ad esso è legata la molecola NO per mezzo di valenze secondarie, tali cioè che non influenzano il grado di ossidazione dell'atomo metallico.

I sali $[Fe(NO)]X_2$ che così prendono origine, trovansi in soluzione acquosa nelle ordinarie condizioni, constantemente in equilibrio con parte del sale ferroso inalterato; occorre, ad esempio, un notevole aumento di pressione od un considerevole abbassamento di temperatura per spostare completamente verso destra l'equilibrio

$$Fe^{\cdot\cdot} + NO \rightleftarrows [Fe(NO)]^{\cdot\cdot}$$

e portare così l'assorbimento del biossido di azoto al rapporto limite 1Fe : 1NO che in nessun caso si è potuto sorpassare.

Molti sono stati i tentativi che i chimici hanno eseguito nel passato con l'intento di separare qualche composto solido dalle soluzioni bruno ferrose che avevano assorbito il biossido di azoto. L'isolamento di composti solidi del tipo $[Fe(NO)]X_2$ non è fino ad oggi riuscito, giacchè nei tentativi fatti a tale scopo (evaporazione delle soluz., aggiunta di alcool, ecc.) si accentua grandemente quella tendenza ad eliminare biossido di azoto che è già così pronunciata in soluzione nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione. Si ottengono cioè composti con minore tenore in NO che rappresentano con ogni probabilità dei miscugli, ossia altrettanti punti casuali nella progrediente eliminazione del biossido di azoto (1).

Fra i vari composti ferrosi nitrosati che sono stati descritti allo stato solido se ne incontra pertanto uno che attira in modo speciale l'attenzione per il suo contenuto in biossido di azoto corrispondente al rapporto massimo 1Fe : 1NO. Tale composto è stato ottenuto da Thomas nel 1895 (2), non partendo direttamente da un sale ferroso, ma bensì facendo passare per qualche tempo il gas NO attraverso ad una soluzione eterea satura di cloruro ferrico; quest'ultima assume

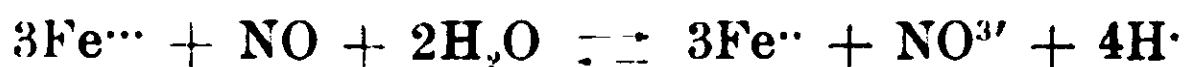
(1) Fra i tentativi di isolamento di composti solidi dalle soluzioni ferrose nitrosate merita pertanto una speciale attenzione quello più recente compiuto da Manchot ed Hüttner [Liebig's Annalen, *372*, 165 (1909)]. Questi AA. aggiungendo dell'alcool ad una soluzione acquosa di SO^4Fe saturata con NO, hanno ottenuto una sostanza cristallizzata, di colore bruno scuro, mentre dalla soluzione si svolgeva abbondantemente biossido d'azoto. A tale sostanza hanno assegnata la formula $2FeSO^4,NO,13H^2O$ che potrebbe essere interpretata come quella del sale doppio $[Fe(NO)]SO^4,FeSO^4,13aq$, tenendo presente la grande tendenza che ha il solfato ferroso a dare solfati doppi.

(2) Bulletin, [3], *13*, 385 (1895).

così un colore verde-nerastro e posta poi ad evaporare *nel vuoto* sopra acido solforico lascia deporre un composto giallo cristallino, al quale Thomas ha assegnato la formola $FeCl_2,NO,2H_2O$, riuscendo ad ottenerlo anche anidro e cioè corrispondente alla formola $FeCl_2,NO$.

Riflettendo all'insieme delle conoscenze che oggi si hanno sull'assorbimento del biossido di azoto da parte delle soluzioni dei sali ferrosi, di cui sopra si è fatto appositamente un rapido richiamo, non poteva questo composto del Thomas non apparire già a priori molto eccezionale e strano. Il rapporto massimo 1Fe : 1NO, racchiuso in tale formola, avrebbe potuto sino ad un certo punto giustificarsi in soluzione, dato l'impiego dell'etere come solvente, giacchè ricordo che sciogliendo il sale ferroso in solventi diversi dall'acqua (es. il comune alcool) può raggiungersi il limite di assorbimento 1Fe : 1NO anche alla ordinaria pressione e temperatura. Ma molto singolare appariva poi la persistenza di questo elevato rapporto nel composto cristallizzato ed ancor più le osservazioni riportate dallo stesso Thomas, che cioè il composto stesso $FeCl_2$, NO si scioglie completamente nell'acqua fredda *senza svolgimento gasoso, colorandola in giallo pallido:* fatti questi in completa antitesi con le ordinarie e precise conoscenze che si hanno in riguardo al comportamento del biossido di azoto di fronte alle soluzioni acquose dei sali ferrosi.

Per chiarire questo punto dubbio nella storia dei sali ferrosi nitrosati, ho ripreso sperimentalmente in esame il composto di Thomas, preparandolo secondo le norme da questi dettate. Và anzitutto osservato che il Thomas parla di soluzione eterea di cloruro ferrico, ma certamente egli non ha impiegato etere anidro e cloruro ferrico anidro, in primo luogo perchè al composto che ottiene assegna un certo contenuto di acqua ($FeCl_2$, NO, $2H_2O$) e poi perchè, come io ho potuto provare, la riduzione del cloruro ferrico a ferroso non avviene in soluzione eterea per opera del biossido di azoto, se si agisce in condizioni rigorosamente anidre [1]. É necessaria cioè la prèsenza di una certa quantità di acqua, come appare evidente dall'equazione con la quale può rappresentarsi il fenomeno in questione:

$$3Fe^{\cdots} + NO + 2H_2O \rightleftarrows 3Fe^{\cdot\cdot} + NO^{3'} + 4H^{\cdot}$$

[1] Il biossido di azoto può ridurre il cloruro ferrico a ferroso anche per via secca: facendo passare il gas NO sui cloruro ferrico anidro riscaldato, secondo Thomas (Annales de chimie et phys., [7], *13*, 187) si effettua la reazione:

$$FeCl_3 + NO = FeCl_2 + NOCl.$$

Il cloruro ferrico viene cioè ridotto a ferroso ed il biossido di azoto si ossida ad acido nitrico, mentre l'eccesso di esso si combina col sale ferroso, impartendo alla soluzione la nota colorazione scura.

Trattasi in altre parole del processo inverso a quello per cui oggi si effettua la comunissima ricerca qualitativa dell'anione $NO^{3'}$ col solfato ferroso, nonchè la sua determinazione quantitativa secondo il classico e notissimo metodo, fondamentalmente ideato da Pelouze [1] nel 1847 e modificato poi da Schlösing [2] nel 1858. Seguendo tale metodo di dosaggio si fa agire a caldo sopra un dato peso di nitrato un eccesso di cloruro ferroso in soluzione cloridrica e perciò la reazione sopra indicata può completamente effettuarsi da destra verso sinistra, venendo di continuo turbato l'equilibrio per la costante eliminazione del prodotto gasoso NO.

Al contrario se attraverso una soluzione acquosa di cloruro ferrico si fa passare a temperatura ordinaria il gas NO, la reazione suddetta può procedere da sinistra verso destra : si genera del cloruro ferroso con il quale si combina l'eccesso del gas NO dando luogo alla solita colorazione bruno scura, caratteristica del catione $[Fe(NO)]^{\cdot\cdot}$.

Facendo agire il gas NO a temperatura ordinaria sul cloruro ferrico in soluzione acquosa, ho provato che la colorazione bruno-scura comincia a formarsi dopo 5-10 minuti, a seconda soprattutto della concentrazione della soluzione ferrica. Insistendo anche per qualche ora con l'azione del gas NO, la quantita di acido nitrico che si forma è sempre molto limitata; evidentemente si raggiunge ben presto un equilibrio: lo ione $NO^{3'}$ ossida il composto bruno ferroso $[Fe(NO)]Cl_2$, per cui la reazione su indicata nelle ordinarie condizioni non può procedere che molto debolmente da sinistra verso destra. Se si aumenta poi la concentrazione degli ioni $H^{\cdot}$ (oltre quella naturalmente esistente nella semplice soluzione del cloruro ferrico) la riduzione a sale ferroso non si inizia affatto, nemmeno dopo molto tempo, in accordo con la reazione sopra scritta.

Agendo con NO su una soluzione di cloruro ferrico anidro in etere anidro, con rigorose cautele per preservarsi dall'umidità atmosferica, il colore giallognolo della soluzione eterea non si altera affatto.

(1) Annales de chim. et phys. [3]. *20*, 129.

(2) Anuales de chim. et phys. [3], *40*, 479. Come è noto il processo Schlösing oggi è generalmente conosciuto col nome di Schulze-Tiemann.

Una soluzione di cloruro ferrico idrato nell'etere ordinario opportunamente decantata, non tarda invece per azione dell'NO ad assumere un'intensa tinta verde-scura; anche in tal caso la quantità di acido nitrico che si forma è però molto limitata. Ponendo ad evaporare, come ha fatto Thomas (loc. cit.), tale soluzione eterea nei vuoto su acido solforico, essa perde quasi subito il suo colore verde scuro ritornando giallognola; dopo molti giorni rimane un residuo giallo microcristallino, formato da cloruro ferrico con piccole quantità di acido nitrico.

Thomas ha infatti determinato in tale residuo il contenuto di azoto *allo stato elementare,* non curandosi di accertare la presenza e tantomeno di dosare direttameute il biossido di azoto che egli supponeva esistere in esso.

Appare evidente come il composto $FeCl_3.NO$ descritto da Thomas allo stato solido debba essere eliminato dalla letteratura.

Dopo la presentazione di questa Nota è comparso in uno degli ultimi fascicoli dei Berichte della Società Chimica tedesca ([1]) un lavoro del Prof. W. Manchot, in continuazione delle numerose e pregevolissime ricerche che questi ha compiuto sui composti ferrosi del biossido di azoto. In quest'ultima Nota il Prof. Manchot comunica di essere riuscito ad isolare allo stato solido un composto del tipo $[Fe.NO]X_2$. Usando l'apparecchio di assorbimento da lui ideato, egli ha saturato con biossido di azoto. alla temperatura di 0°, una soluzione alcoolica di cloruro ferroso e, mantenendo sempre un'atmosfera di NO, ha aggiunto ad essa una soluzione acquosa di fosfato biammonico $PO^4H(NH^4)^2$. In tal modo si è formato un precipitato oleoso, bruno-scuro, che per raffreddamento ha solidificato allo stato cristallino e raccolto con molte cautele si è trovato corrispondente alla formola $PO^4H(Fe.NO)$.

L'isolamento di questo fosfato porta una brillantissima conferma alla reale natura del catione bivalente (Fe.NO) il quale, nel doppio scambio ora ricordato ha sostituito due radicali ammonici. Il fosfato $PO^4H(Fe.NO)$ rappresenta *il primo* composto del tipo $[Fe.NO]X_2$ che sia stato finora ottenuto allo stato solido. Per raggiungere questo intento è stato necessario a Manchot di tentare per doppio scambio la formazione di qualche sale $[Fe(NO)]X_2$ insolubile. ponendo in disparte

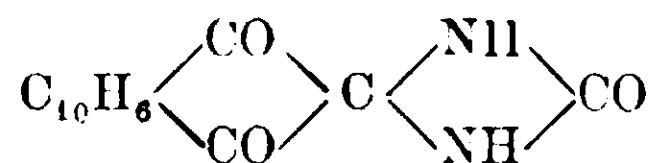
([1]) Berichte, *47*, 1601 (1914).

l'antica via dell'evaporazione diretta delle soluzioni bruno-scure che, per quanto sopra ho accennato a proposito del presunto composto di Thomas, non poteva logicamente portare a risultati favorevoli.

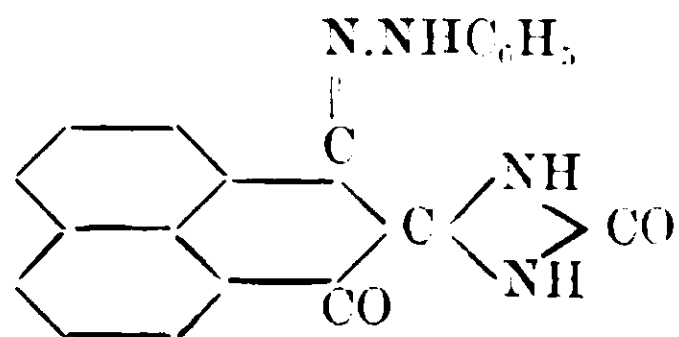
Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Ureine del perinaftindantrione.
Nota di E. CALDERARO.

Per consiglio del prof. Errera ho intrapreso lo studio della costituzione del prodotto di condensazione del perinaftindantrione colla urea descritto in una sua memoria [1]. Le mie ricerche mi hanno condotto alla conclusione che la struttura non è nessuna di quelle che nella nota citata erano giudicate più probabili, ma che si tratta di una ureina analoga a quelle preparate da Grimaldi [2] partendo dall'antrachinone, dal fenantrenchinone, dal chinone ed a quella preparata da Ampola e Recchi [3] partendo dall'acenaftenchinone. L'ureina del perinaftindantrione sarebbe quindi :

$$C_{10}H_6\langle{CO \atop CO}\rangle C \langle{NH \atop NH}\rangle CO$$

Soltanto questa formola spiega il fatto che si possono condensare col trichetone solo quelle uree sostituite nelle quali ciascun atomo di azoto porta ancora un atomo di idrogeno, cioè le alchiluree monosostituite e le bisostituite simmetriche, non le dissimmetriche, e che l'etiluretano, che contiene un solo gruppo NH_2, si comporta in modo del tutto diverso. Dei tre carbonili poi del trichetone è più probabile che reagisca quello di mezzo in quanto la ureina non si condensa più con la ortofenilendiammina.

Monoidrazone della monoureina del perinaftindantrione.

$N.NHC_6H_5$ — naftalina con C(=N.NHC₆H₅) e CO; $C\langle{NH \atop NH}\rangle CO$

Grammo uno del prodotto di condensazione del trichetone colla urea si scioglie in acido acetico bollente, quindi si concentra la so-

(1) Errera e Sorgès, Gazz. chim., 43, II. 625.
(2) Grimaldi, Gazz. chim., 27, I, 228.
(3) Ampola, Recchi. R. A. L. [5] 8, I, 216.

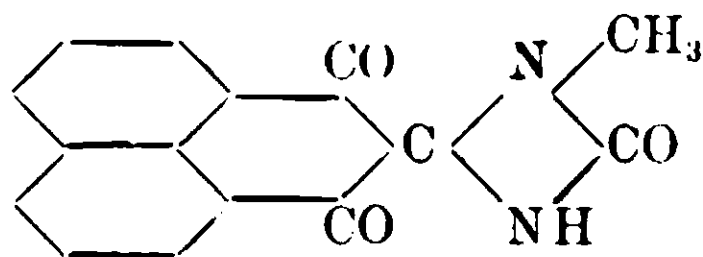
luzione fino a metà del volume primitivo, vi si aggiungono cc. 4 di fenilidrazina e si riscalda per alcuni minuti a ricadere. Per raffreddamento si depositano dei cristalli che, dopo qualche tempo, si filtrano alla pompa, si lavano con acido acetico e, da questo cristallizzati, si presentano sotto forma di foglioline gialle lucenti. La nuova sostanza è insolubile in acqua e in etere, abbastanza solubile nell'alcool, nella benzina e nell'acido acetico. Riscaldata in tubo capillare si decompone profondamente annerendo a 300°.

Da gr. 0,2040 di sostanza si svilupparono cc. 29 di azoto alla temperatura di 24° e alla pressione ridotta a zero di 764 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{20}N_{14}O_2N_4$: N 16,37 ; trovato: N 16,03.

Non sono riuscito, anche adoperando un grande eccesso di fenilidrazina, ad ottenere un biidrazone.

Monometil-ureina.

Se ad una soluzione acetica concentrata e calda di gr. 2,8 dell'alcoolato del perinaftindantrione, si aggiungono gr. 1,5 di monometilurea, si forma subito un precipitato biancastro cristallino. Dopo un giorno di riposo si filtra e il prodotto si purifica cristallizzandolo dall'acido acetico dal quale si separa sotto forma di croste cristalline quasi incolori. E' insolubile nel benzolo, nello xilolo, nell'acqua, pochissimo solubile nell'alcool bollente, meglio neil'acido acetico; si discioglie nel carbonato sodico; riscaldato fino a 325° non manifesta segni di alterazione.

I. Da gr. 0,2048 di sostanza si formarono gr. 0,0780 di acqua e gr. 0,5051 di anidride carbonica.

II. Da gr. 0,2520 di sostanza si ebbero gr. 0,0938 di acqua e gr. 0,6230 di anidride carbonica.

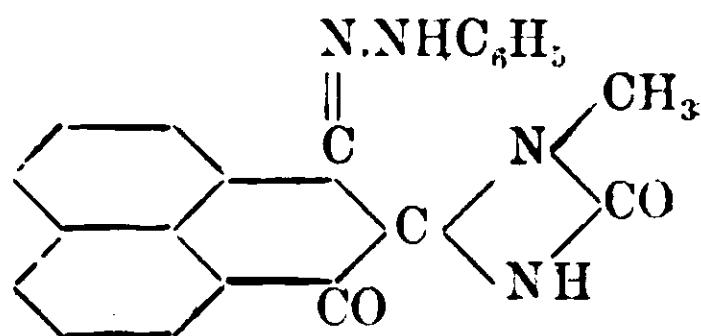
III. Da gr. 0,3934 di sostanza si svilupparono cc. 36 di azoto alla temp. di 19° e alla pressione ridotta a zero di 764 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_{10}O_3N_2$: C 67,66; H 3,75; N 10,52.

Trovato I : C 67,26; H 4,23;

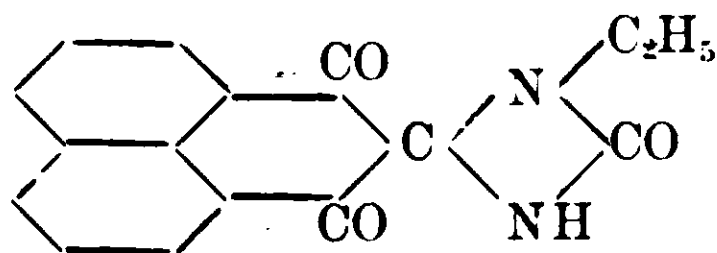
» II e III : C 67,42; H 4,13; N 10.52.

Idrazone

Fu preparato come l'idrazone della monoureina e si forma colla stessa facilità. Cristallizzato dall'acido acetico si presenta sotto forma di minutissimi aghetti gialli leggeri. Si decompone verso i 300° annerendo.

Da gr. 0,1748 di sostanza si svilupparono cc. 25 di azoto alla temperatura di 25° e alla pressione ridotta a zero di 760 mm.

E in cento parti :

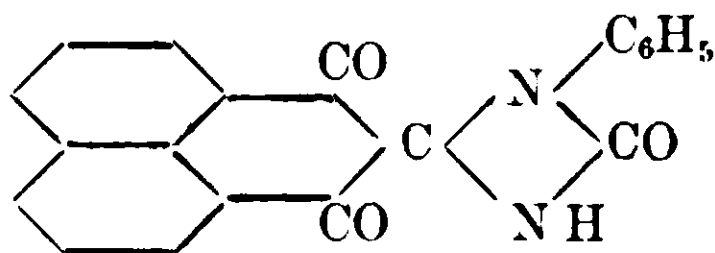
Calcolato per $C_{21}H_{16}O_2N_4$: N 15,74 ; trovato : N 15,87.

Monoetil-ureina.

Grammi 2 di trichetone in soluzione acetica calda vennero addizionati di gr. 1,2 di etilurea; dopo un giorno si formò un precipitato polveroso giallastro che si purifica dall'acido acetico dal quale si ha in croste cristalline perfettamente incolori. E' insolubile nell'acqua, nella benzina, nello xilolo, pochissimo solubile nell'alcool bollente, meglio nell'acido acetico. Fonde a 286°-287° senza decomposizione.

Da gr. 0,3449 di sostanza si svilupparono cc. 30 di azoto alla temperatura di 22° e alla pressione ridotta a zero di 758 mm.

E in cento parti :

Calcolato per $C_{16}H_{12}O_3N_2$: N 10 ; trovato : N 9,77.

Monofenil-ureina.

Fu preparata come le altre ureine e cristallizzata dall'acido acetico si presenta sotto forma di una polvere bianca cristallina. Fonde a 266°-267° senza decomposizione.

Da gr. 0,1563 di sostanza si ebbero gr. 0,0586 di acqua e gr. 0,4170 di anidride carbonica.

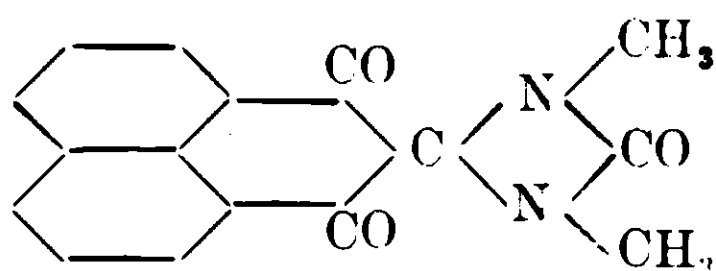
Da gr. 0,2926 di sostanza si svilupparono cc. 22,2 di azoto alla temperatura di 21° e alla pressione ridotta a zero di 760 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{12}O_3N_2$: C 73,17 ; H 3,65 ; N 8,53

Trovato: C 72,76 ; H 4,16 ; N 8,59.

Dimetil-ureina.

$$C_{10}H_6{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}N\cdot CH_3\\N\cdot CH_3\end{matrix}{>}CO$$

Se ad una soluzione acetica calda di 1 gr. dell'alcoolato del trichetone si aggiungono gr. 0,6 di dimetilurea simmetrica, il liquido si fa più chiaro, e, dopo lungo riposo e qualche volta anche dopo aver concentrato la soluzione, si deposita una polvere quasi bianca che, cristallizzata dall'acido acetico, si presenta sotto forma di croste cristalline incolori. Fonde a 179°-180° senza decomposizione in un liquido giallognolo. Non si scioglie nel carbonato sodico, nemmeno a caldo. E' pochissimo solubile nell'etere, meglio nell'acido acetico, meglio ancora nell'alcool e nel benzolo.

Da gr. 0,2030 di sostanza si ebbero gr. 0,0860 di acqua e grammi 0,5064 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2895 di sostanza si svilupparono cc. 25 di azoto alla temp. di 23° e alla pressione ridotta a zero di 758 mm.

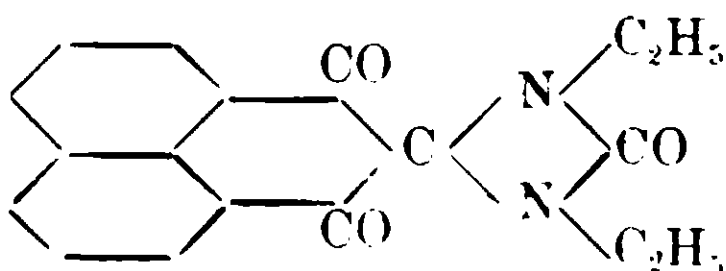
E in cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{12}O_3N_2$: C 68,57 ; H 4,28 ; N 10

Trovato: C 68,03 ; H 4,70 ; N 9,65.

Con la dimetilurea asimmetrica il trichetone non si condensa.

Dietil-ureina.

$$C_{10}H_6{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}N\cdot C_2H_5\\N\cdot C_2H_5\end{matrix}{>}CO$$

Fu preparata come la precedente cioè da gr. 1 di alcoolato del trichetone e gr. 0,8 di dietilurea simmetrica. Dopo lungo riposo si

deposita una sostanza gialliccia che, purificata dall'acido acetico, è in croste cristalline perfettamente incolori. Fonde a 151°-152° senza decomposizione in un liquido giallo-chiaro. E' pochissimo solubile in etere, meglio nell'acido acetico, meglio ancora nella benzina e nell'alcool.

Da gr. 0,1332 di sostanza si ebbero gr. 0,0675 di acqua e gr. 0,3423 di anidride carbonica.

Da gr. 02046 di sostanza si svilupparono ce. 16,8 di azoto alla temperatura di 21° e alla pressione ridotta a zero di 752 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}O_3N_2$: C 70,12 ; H 5,19 ; N 9,09

Trovato : C 70,08 ; H 5,63 ; N 9.20.

Con la dietilurea asimmetrica, il trichetone non si condensa.

Condensazione coll'etiluretano.

Il prodotto di condensazione coll'etiluretano fu preparato in due modi diversi:

1°) A gr. 1 di alcoolato del trichetone sciolto in poco acido acetico a caldo, aggiunsi gr. 0,6 di etiluretano ; concentrai un po' la soluzione e lasciai in riposo. Dopo un giorno si depositano dei cristalli giallastri che si filtrano, si lavano con un po' di acido acetico e si purificano cristallizzandoli dal benzolo, dal quale si depositano sotto forma di grossi cristalli duri giallo-bruni.

2°) Gr. 1 di trichetone anidro e gr. 3 di etiluretano, mescolati, si riscaldano a bagno ad olio ; l'uretano fonde e va disciogliendo il trichetone finchè alla temperatura di 130° si ha un liquido limpido rosso ; si mantiene il tutto alcuni istanti a questa temperatura e dopo si lascia raffreddare. Trattai poi con acqua la massa di cristalli ottenuti a fine di sciogliere l'uretano ed ottenni una polvere gialla che, cristallizzata dal benzolo, si ha sotto forma di cristalli perfettamente uguali a quelli. La nuova sostanza è insolubile nell'acqua, nell'etere, poco solubile nell'alcool e nel benzolo, meglio nell'acido acetico. Appena si riscalda con soluzione di carbonato sodico si decompone dando una polvere azzurra.

Da gr. 0,1317 di sostanza si ebbero gr. 0,0550 di acqua e gr. 0.3090 di anidride carbonica.

Da gr. 0,1852 di sostanza si svilupparono cc. 7,6 di azoto alla temp. di 24° e alla pressione ridotta a zero di 762 mm.

E in cento parti :

Calcolato per $C_{16}H_{13}O_5N$: C 64,21 ; H 4,34 ; N 4,68.

Trovato : C 63,98 ; H 4,64 ; N 4,61.

L'analisi dimostra perciò che la condensazione non è avvenuta con eliminazione di acqua come in tutti i casi precedenti, ma che si tratta di una semplice addizione tra una molecola del trichetone e una di etiluretano.

Riscaldata in tubo capillare fonde decomponendosi a 140° e alla stessa temperatura risolidifica in una massa rossa.

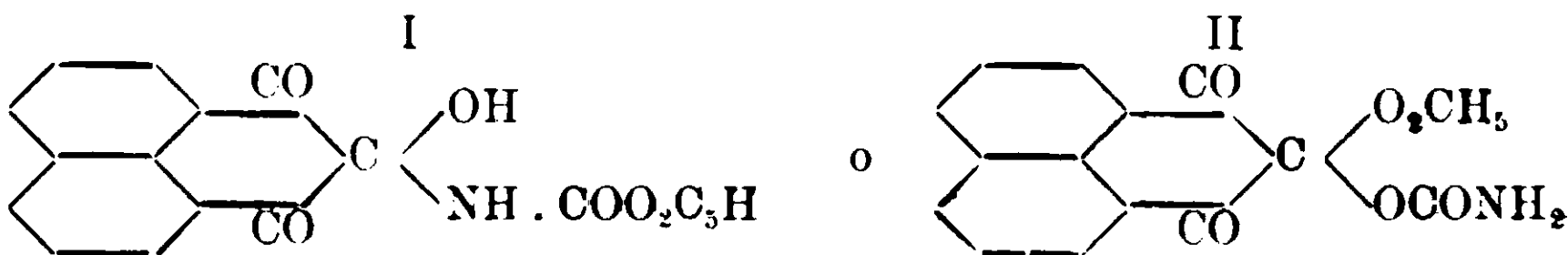
Se questa decomposizione si fa più in grande, riscaldando ad esempio, un po' del prodotto di addizione in un tubo d'assaggio in bagno ad olio fino a 180°, si vede che nelle parti fredde del tubo si condensano delle goccioline che, dopo raffreddamento, cristallizzano ed hanno le proprietà dell'acido cianurico prodottosi evidentemente per riscaldamento dell'uretano, mentre se si cristallizza dall'acqua la massa rossa si ottiene l'idrato del perinaftindantrione riconoscibile per le sue proprietà e al punto di fusione.

Ciò dimostra che a quella temperatura il prodotto si decompone nei due componenti.

L'addizione dell'etiluretano al trichetone può avvenire in due modi :

I: $C_{10}H_6 <_{CO}^{CO}> C <_{NH \, . \, COO_2C_5H}^{OH}$

o

II: $C_{10}H_6 <_{CO}^{CO}> C <_{OCONH_2}^{O_2CH_5}$

E' molto probabile però che il prodotto abbia la struttura corrispondente alla formola II : primo, per la sopra accennata decomposizione, paragonabile in ciò perfettamente all'alcoolato del trichetone (1), secondo, perchè se l'addizione avvenisse secondo la formola I, dovrebbero addizionarsi pure le uree bisostituite asimmetriche che contengono il gruppo NH_2 ; ciò che non avviene.

Palermo, Istituto chimico della R. Università.

(1) Errera, Gazz. chim. 43, I, 584.

Su alcuni aminoazocomposti.

Nota di L. CASALE e M. CASALE-SACCHI.

Gli aminoazocomposti derivanti dall'α-naftilamina si ottengono trattando questa base con un sale di diazonio:

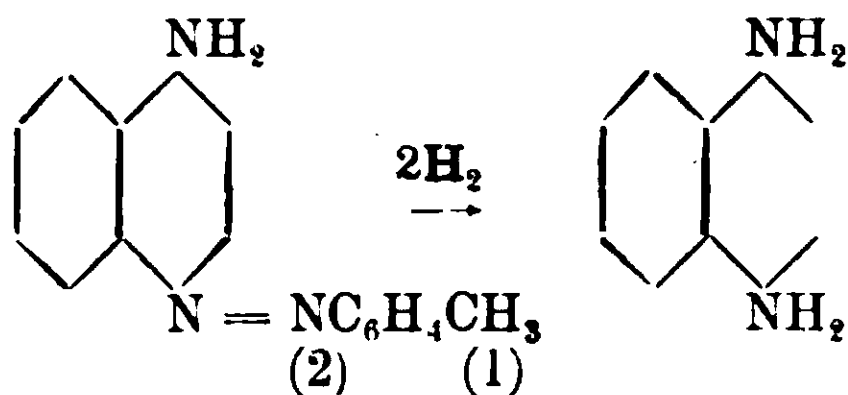
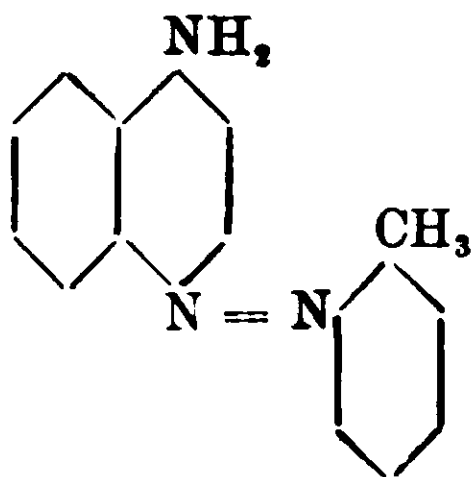
$$C_6H_5N_2Cl + C_{10}H_7NH_2 = C_6H_5N_2C_{10}H_6NH_2 . HCl .$$

Dopo Griess [1]. che fece agire sull'α-naftilamina il nitrato di fenildiazonio, preparando il primo termine della serie, la benzolazo-α-naftilamina, numerosi altri derivati furono ottenuti per l'azione di diversi sali di diazonio provenienti da aniline sostituite in posizione para o meta. Abbiamo voluto colmare la lacuna copulando coll-α-naftilamina i sali di diazonio ottenuti da alcune aniline sostituite in posizione orto.

Come gli aminoazocomposti di questa serie già conosciuti, anche quelli da noi preparati formano cogli acidi sali ben cristallizzati e discretamente stabili. Inoltre anche in questi l'azo-gruppo si trova in posizione para rispetto al gruppo aminico della naftalina, giacchè la 4-o-tolilazo-1-naftilamina diede, per riduzione, la p-naftilendiamina:

NH_2 — $N = NC_6H_4CH_3$ (2) (1) $\xrightarrow{2H_2}$ NH_2 — NH_2

4-o-tolilazo-1-naftilamina.

NH_2 — $N = N$ — CH_3

Si ottiene il cloridrato di questa sostanza trattando l'α-naftilamina sciolta in alcool, col cloridrato di o-tolildiazonio. Il miscuglio colorato intensamente si rapprende quasi subito in una densa poltiglia cristallina dai riflessi bleu acciaio. Dopo un riposo di qualche ora si filtra

(1) Griess A., *137*, 60.

alla pompa e si lava prima con alcool al 40 % poi con acqua, dove è insolubile, si scalda a b. m. con soluzione diluita di idrato sodico per mettere in libertà la base (rendimento oltre il 90 %), e si cristallizza quest'ultima da alcool diluito, dal quale si separa in lunghi aghi sericei color rosso vivo. La 4-o-tolilazo-1-naftilamina si fonde a 95°; è solubilissima in etere, è molto solubile in cloroformio, benzolo, alcool con colorazione rosso sangue; in acido acetico si scioglie con colorazione intensamente violetta. Traccie di essa colorano in rosso l'acido solforico concentrato, in violetto l'acido solforico diluito.

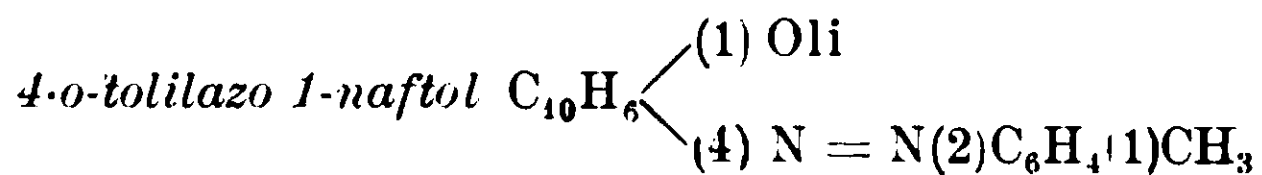
I. Gr. 0,2105 di sostanza fornirono gr. 0,6015 di anidride carbonica e gr. 0,1096 di acqua.

II. Gr. 0,0818 di sostanza fornirono cc. 11,6 di azoto (H_0 = 742,8; t = 18°).

Cioè su cento parti in peso:

	Trovato:		Calcolato por $C_{17}H_{15}N_3$:
	I.	II.	
Carbonio	77,93	—	78,12
Idrogeno	5,83	—	5,79
Azoto	—	16,16	16,10

Nella diazotazione dell'o-toluidina bisogna evitare un eccesso di nitrito sodico, perchè l'acido nitroso presente nella soluzione del sale di diazonio fa abbassare il rendimento dell'aminoazo-composto dando luogo alla formazione secondaria di un composto solubile negli alcali e di altri prodotti resinosi che rendono difficile la purificazione del prodotto principale. La sostanza solubile negli alcali precipita per la neutralizzazione con acido acetico sotto forma di una polvere rossa cristallina, che, raccolta e lavata, cristallizza dall'alcool in aghi rossi lucenti che si fondono a 143-144°. Traccie di questa sostanza colorano l'acido solforico conc. in azzurro indaco. Da questi caratteri e dall'analisi la sostanza fu riconosciuta per:

$$\textit{4-o-tolilazo 1-naftol}\ C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ OH \\ (4)\ N = N(2)C_6H_4(1)CH_3\end{cases}$$

preparato da Zincke e Rathgen [1].

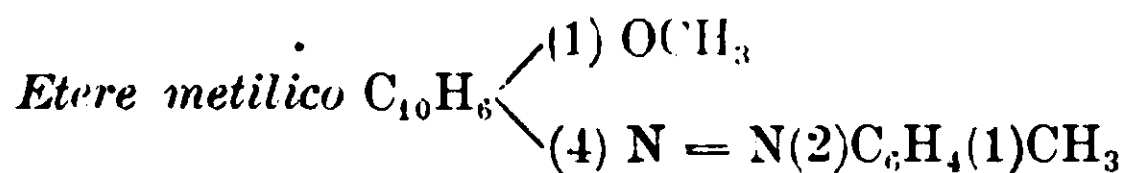
Gr. 0,0928 di sostanza diedero cc. 8,8 di azoto; (H_0 = 731 t = 18°).

Cioè su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O$: azoto 10,69. Trovato: azoto 10,55.

(1) B., *19*, 2488.

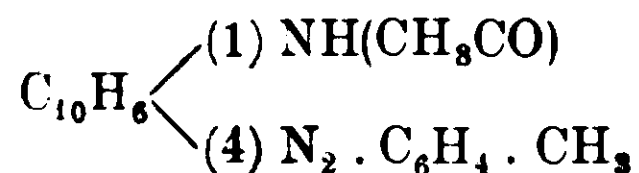
Il rendimento in ossiazocomposto non supera il 2 %. Dell'ossiazocomposto preparammo anche l'etere metilico col metodo di Charrier e Ferreri (1).

Etere metilico $C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ OCH_3\\(4)\ N = N(2)C_6H_4(1)CH_3\end{cases}$

Già descritto da Zincke e Rathgen. Cristallizza dall'alcool in aghi di color rosso cupo fondenti a 92°-93°.

Gr. 0,0612 di sostanza diedero cc. 5,4 di azoto ($H_0 = 7{,}29$; $t = 17°$).

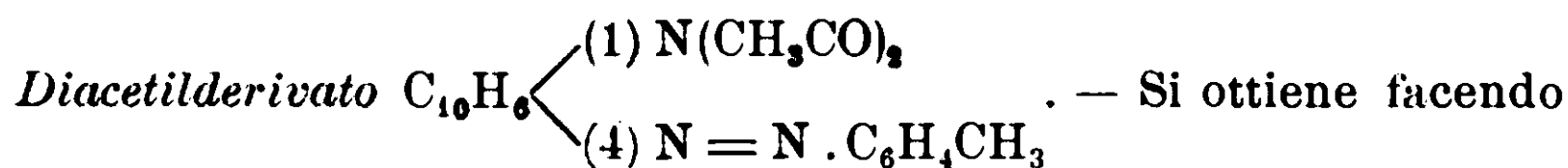
Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O$: azoto 10,15. Trovato: azoto 9,9.

Monoacetilderivato della 4-o-tolilazo-1-naftilamina.

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ NH(CH_3CO)\\(4)\ N_2 . C_6H_4 . CH_3\end{cases}$$

Si prepara scaldando leggermente la 4-o-tolilazo-1-naftilamina con anidride acetica, si lava il prodotto con acqua bollente, si cristallizza dall'acido acetico e poi dall'alcool. Si presenta in aghi color rosso ranciato P. F. 215°. Solubile in acido acetico, in alcool, in benzolo, in cloroformio, è meno solubile in solfuro di carbonio.

Gr. 0,1331 di sostanza, diedero cc. 16,1 di azoto ($H_0 = 730{,}7$; $t = 18°{,}5$).

Cioè su cento parti in peso:

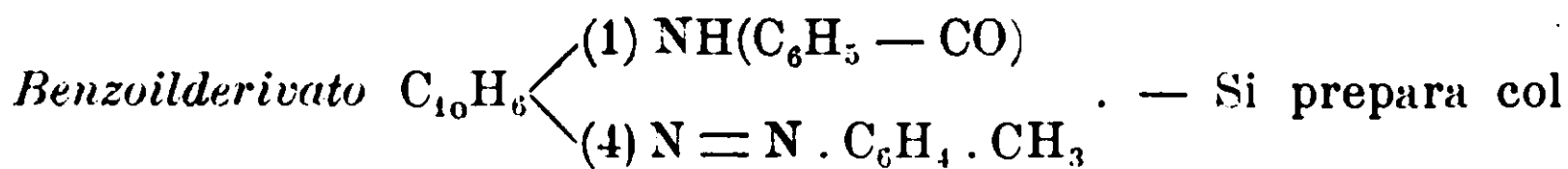
Calcolato per $C_{19}H_{17}N_3O$: azoto 13,86. Trovato: azoto 13,45.

Diacetilderivato $C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ N(CH_3CO)_2\\(4)\ N = N . C_6H_4CH_3\end{cases}$. — Si ottiene facendo bollire la 4-o-tolilazo-1-naftilamina con un eccesso di anidride acetica. Cristallizza dall'alcool in tavolette prismatiche color rosso mattone fondenti a 136°.

E' solubile in alcool, alquanto in acido acetico, in benzolo e in toluene, poco solubile in etere e in solfuro di carbonio.

Gr. 0,0928 di sostanza diedero cc. 9,8 di azoto ($H_0 = 732$; $t = 17°$).

Cioè su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{21}H_{19}N_3O_2$: azoto 12,18. Trovato: azoto 11,83.

Benzoilderivato $C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ NH(C_6H_5 - CO)\\(4)\ N = N . C_6H_4 . CH_3\end{cases}$. — Si prepara col

(1) G., *42*, II, 117.

metodo Schotten-Baumann e cristallizza dall'acido acetico da cui si deposita in aghi fini e lunghi color giallo chiaro fondenti a 200°. Solubile in acido acetico, in benzolo, in toluene, poco solubile in alcool ed in etere.

Gr. 0.0725 di sostanza fornirono cc. 7.5 di azoto ($H^0 = 732$; $t = 17^0$).

Cioè su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{24}H_{19}N_3O$: azoto 11,51. Trovato: azoto 11,58.

La 4-o-tolilazo-1-naftilamina forma cogli acidi sali ben cristallizzati e stabili, solubili in alcool, acido acetico, insolubili in etere: nell'acqua, dove sono quasi insolubili, subiscono una parziale dissociazione idrolitica. Ma lo studio di questi sali e di quelli degli aminoazocomposti di questa serie sarà fatto più ampiamente da uno di noi in una Nota di prossima pubblicazione.

Riduzione della 4-o-tolilazo-1-naftilamina.

Si sospende l'azocomposto in acido acetico al 20 %, si scalda all'ebollizione e si tratta con polvere di zinco in piccole porzioni fino a che il liquido si scolori. Filtrando in acido solforico diluito e freddo, si separa il solfato in begli aghi bianchi splendenti. Da questi si libera la base trattando con idrato sodico in imbuto separatore in presenza di etere; si dissecca la soluzione eterea, si distilla l'eccesso di solvente e si lascia evaporare la soluzione così concentrata nel vuoto secco. La p-naftilendiamina si deposita sotto forma di cristalli splendenti leggermente verdastri, che all'aria imbruniscono lentamente, e che si fondono a 118-119°.

Gr. 0,0728 di sostanza diedero cc. 11,3 di azoto ($H_0 = 736,6$; $t = 20^0,6$).

Cioè su cento parti in peso

Calcolato per $C_{10}H_{10}N_2$: Azoto 17,72; trovato: Azoto 17,29.

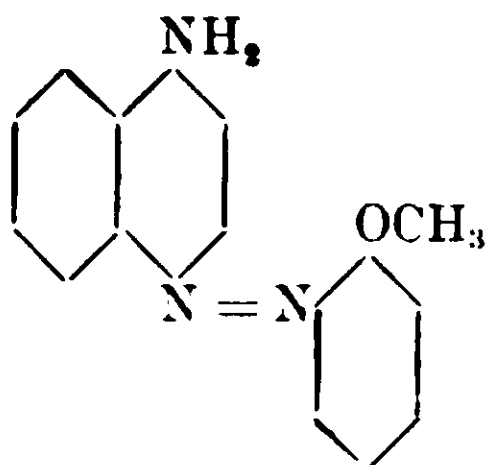
Solfato di p-naftilendiamina $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4$. — Cristallizza da acido solforico diluito in begli aghi bianchi che dopo 250° imbruniscono senza fondersi.

I. Gr. 0,5834 di sostanza diedero gr. 0,5232 di solfato di bario.

II. Gr. 0,4533 di sostanza diedero gr. 0,404 di solfato di bario.

Cioè su cento parti in peso di sostanza

	Trovato		Calcolato
	I	II	
Acido solforico	37,68	37,53	38,3

4-o-anisilazo-1-naftilamina

Trattando l'α–naftilamina sciolta in alcool con il solfato di o-anisildiazonio si ottiene una densa poltiglia cristallina di un bleu mare intenso con riflessi verdi, costituita dal solfato della base, dal quale, per trattamento cogli alcali, si mette in libertà la base, che si purifica per cristallizzazione dall'alcool. La 4–o-anisilazo-1-naftilamina è solubilissima in cloroformio, discretamente solubile in alcool ed in etere con colorazione rossa intensa, solubilissima in acido acetico glaciale con colorazione intensamente violetta; cristallizza bene dal benzolo in brevi ciuffetti di aghi di un bel rosso cremisi. Si fonde a 185-185°. Rendimento circa il 95 %.

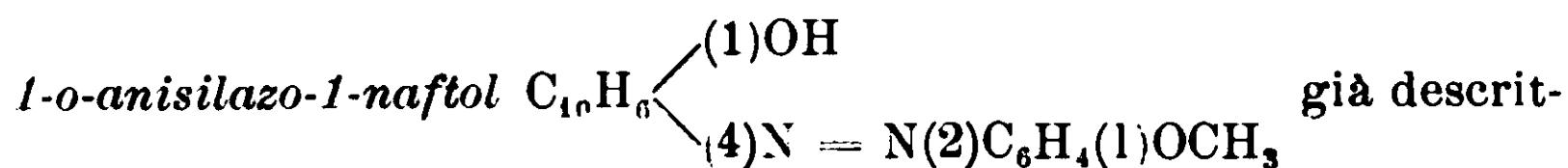
I. Gr, 0,2 di sostanza fornirono gr. 0,5383 di anidride carbonica e gr. 0,1012 di acqua.

II. Gr. 0,1202 di sostanza diedero cc. 16,2 di azoto ($H_0 = 736,9$; $t = 17^0$).

Cioè su cento parti in peso

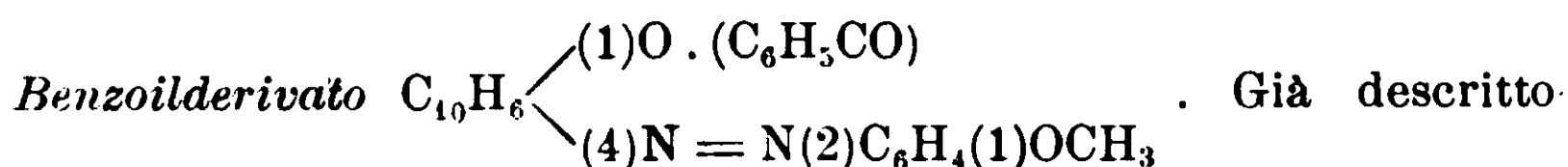
	Trovato		Calc. per $C_{17}H_{15}N_3O$
	I	II	
Carbonio	73,4	—	73,6
Idrogeno	5,86	—	5,45
Azoto	—	15,2	15,18

Anche qui l'impiego di un eccesso di nitrito sodico nella preparazione del sale di diazonio provoca un forte abbassamento nel rendimento dell'aminoazocomposto, mentre si forma, insieme a prodotti resinosi, una piccola quantità (non più del 2 %) di un composto solubile negli alcali da cui precipita con acido acetico. Questa

sostanza colora in azzurro indaco l'ac. solforico conc. e cristallizza da alcool diluito in pagliette rosse dorate fondenti a 173°. Questi caratteri e l'analisi dimostrarono trattarsi del

1-o-anisilazo-1-naftol $C_{10}H_6 \left< \begin{matrix} (1)OH \\ (4)N = N(2)C_6H_4(1)OCH_3 \end{matrix} \right.$ già descritto da Charrier e Casale [1].

Gr. 0,0733 di sostanza diedero cc. 6,5 di azoto (H_0 = 727,8 ; t = 18°5).

Cioè su cento parti in peso:

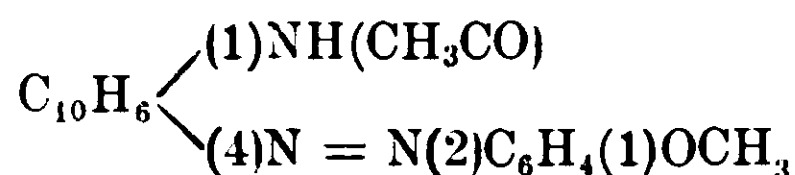
Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O_2$: Azoto 10,07 ; trovato : Azoto 9,81.

Benzoilderivato $C_{10}H_6 \left< \begin{matrix} (1)O\,.\,(C_6H_5CO) \\ (4)N = N(2)C_6H_4(1)OCH_3 \end{matrix} \right.$. Già descritto da Charrier e Casale.

Cristallizzato dall'acido acetico si fonde a 140°.

Gr. 0,1240 di sostanza fornirono cc. 6,4 di azoto (H_0 = 732.6 ; t = 20°).

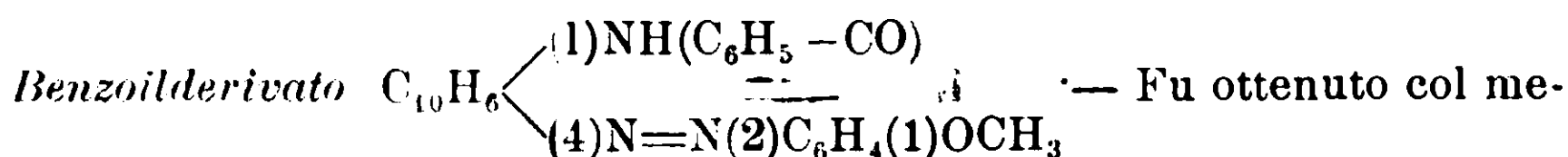
Calcolato per $C_{24}H_{18}N_2O_3$: Azoto 7,33 ; trovato : Azoto 7,19.

Acetilderivato della 4-o-aoisilazo-l-naftilamina

$$C_{10}H_6 \left< \begin{matrix} (1)NH(CH_3CO) \\ (4)N = N(2)C_6H_4(1)OCH_3 \end{matrix} \right.$$

Ottenuto scaldando l'azocomposto con anidride acetica e lavato con acqua bollente. Cristallizzato da acido acetico e ricristallizzato da alcool diluito si presenta in aghetti splendenti color rosso granato fondenti 203-204°.

Gr. 0,0757 di sostanza diedero cc. 9,0 di azoto (H_0 = 736,5 ; t = 20°,6)

Cioè su cento parti in peso :

Calcolato per $C_{19}H_{17}N_3O_2$ Azoto 13,17; trovato Azoto, 13,24

Benzoilderivato $C_{10}H_6 \left< \begin{matrix} (1)NH(C_6H_5-CO) \\ (4)N=N(2)C_6H_4(1)OCH_3 \end{matrix} \right.$ — Fu ottenuto col metodo Shotten-Baumann.

Cristallizza dall'acido acetico in begli aghi rosso ranciati fusibili a 182°.

(1) Atti R. Acc. Scienze di Torino, vol. 49, 485.

Gr. 0,1986 di sostanza diedero cc. 19,2 di azoto (H_0=733,7; t=19°).

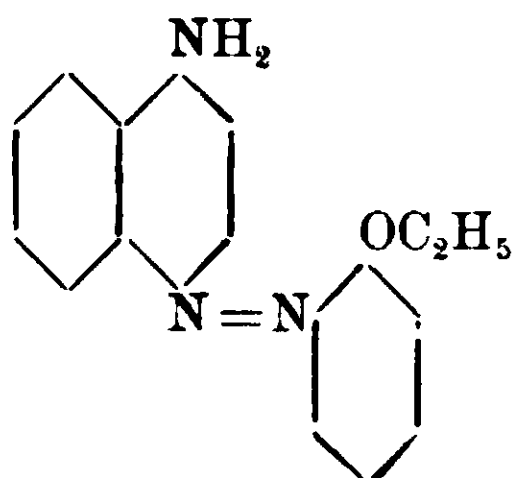
Cioè su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{24}H_{19}N_3O_2$, Azoto 11,02; Trovato, Azoto 10.77.

4-o-fenetilazo-1-naftilamina

NH_2

OC_2H_5

N=N

Versando la soluzione acquosa di cloridrato di o-fenetildiazonio in una soluzione alcoolica di α-naftilamina, si separa a poco a poco una massa finamente cristallina di color violetto a riflessi azzurri, che dopo qualche ora prende una colorazione verde scuro; allora si filtra, si lava con alcool al 40 °/₀ poi con acqua, in cui è insolubile, e si scalda a b. m. con soluzione diluita di idrato sodico per mettere in libertà la base che si purifica cristallizzandola dall'alcool (Rendimento 90 °/₀).

La 4-o-fenetilazo-1-naftilamina è solubile in alcool e benzolo, è solubilissima in cloroformio ed in etere; si presenta in aggruppamenti cristallini di color rosso vermiglio fondenti a 169°.

I. Gr. 0,0714 di sostanza diedero cc. 9,2 di azoto (H_0 = 741; t=21°).

II. Gr. 0,2068 di sostanza fornirono gr. 0,5609 di anidride carbonica e gr. 0,1097 di acqua.

Cioè su cento parti in peso:

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{18}H_{17}N_3O$
Azoto	—	14,37	14,43
Carbonio	73,98	—	74.18
Idrogeno	5.95	—	5,89

Acetilderivato $C_{10}H_6\begin{cases}(1)NH(CH_3CO)\\(4)N{=}N(2)C_6H_4(1)OC_2H_5\end{cases}$ — Si prepara come i precedenti. Si cristallizza dall'alcool, ed i cristalli, che si fondono a 191°, hanno l'aspetto di corti aghi prismatici rossi e lucenti. E' so-

lubile in alcool, cloroformio, benzolo e toluene, meno in solfuro di carbonio, quasi insolubile in etere.

Gr. 0,0701 di sostanza diedero cc. 8 di azoto (H_0=737,3; t=22°,5).

Cioè su cento parti in peso

Calcolato per $C_{20}H_{19}N_3O_2$: Azoto 10,61, Trovato: Azoto 12,56.

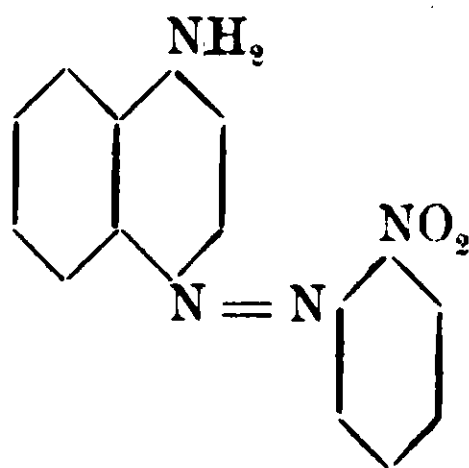
Benzoilderivato $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)NH(C_6H_5CO) \\ (4)N{=}N(2)C_6H_4(1)OC_2H_5 \end{cases}$ — Si scioglie con colorazione violetta in alcool, da cui si deposita in ciuffetti di aghi sericèi di color verdastro fondenti a 180°.

E' insolubile in etere, poco solubile in solfuro di carbonio, discretamente in benzolo, solubilissimo in cloroformio.

Gr. 0,0782 di sostanza diedero cc. 7,6 di azoto (H_0=731,7; t=19°3).

Cioè su cento parti in peso

Calcolato per $C_{25}H_{21}N_3O_2$, Azoto 10,64; trovato: azoto 10,77.

4-o-nitrofenilazo-1-naftilamina.

Trattando l'α-naftilamina sciolta in alcool col cloridrato di o-nitrofenildiazonio si ottiene una densa poltiglia cristallina di color rosso bruno con riflessi violacei, costituita dal cloridrato dell'aminoazocomposto, dal quale, cogli alcali, si mette in libertà la base, che si purifica per cristallizzazione dall'alcool diluito (Rendimento circa il 75 %). La 4-o-nitrofenilazo-1-naftilamina è molto solubile in alcool, benzolo, cloroformio, etere con colorazione rossa intensa, e cristallizzata, si presenta in belle pagliette lucenti di color verde smeraldo, fondenti a 174°-175°.

I. Gr. 0,2194 di sostanza fornirono gr. 0,527 di anidride carbonica e gr. 0,0873 di acqua.

II. Gr. 0,0843 di sostanza fornirono cc. 14,4 di azoto (H_0 = 731,2; t = 19°).

Cioè su cento parti in peso:

	Trovato		Calcolato per $C_{16}H_{12}N_4O_2$
	I	II	
Carbonio	65,52	—	65,73
Idrogeno	4,45	—	4.14
Azoto	—	18.95	19,18

Acetilderivato $C_{10}H_6\langle^{(1)NH(CH_3CO)}_{(4)N = N(2)C_6H_4(1)NO_2}$. — Si prepara come i precedenti. E' solubile in alcool ed in cloroformio, poco solubile negli altri comuni solventi organici. Cristallizzato dall'alcool, si presenta in ciuffetti di brevi aghi lucenti, di color verde chiaro, che si fondono a 200°.

Gr. 0,0999 di sostanza fornirono cc. 14,9 di azoto ($H_0 = 727,7$; $t = 19°$).

Cioè su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O_3$: Azoto 16,77; Trovato: Azoto 16,46.

Benzoilderivato $C_{10}H_6\langle^{(1)NH(C_6H_5CO)}_{(4)N = N(2)C_6H_4(1)NO_2}$. — Cristallizzato dall'alcool si presenta in aghetti lucenti e neri con riflessi rossi che si fondono a 185°. E' solubile in cloroformio, in alcool, in benzolo, poco solubile in etere.

Gr. 0,1074 di sostanza fornirono cc. 13,5 di azoto ($H_0 = 727,7$. $t = 19°$).

Cioè su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{23}H_{16}N_4O_3$: Azoto 14.24; Trovato: Azoto 13.98;

Torino, Istituto Chimico della R. Università.

Sull'elettrolisi pel cloruro di antimonio in presenza di colloidi.

Nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI.

È noto fino dai tempi di Gore (1855) che per elettrolisi delle soluzioni di cloruro di antimonio si ottiene sul catodo un deposito metallico che non è antimonio puro, ma contiene una quantità più o meno grande di cloruro di antimonio, e che gode per lo più di proprietà esplosive: analogamente si comportano il bromuro e l'ioduro, mentre il fluoruro dà un deposito di metallo puro e non esplosivo.

La natura di questo antimonio esplosivo è al giorno d'oggi posta in chiaro dagli estesi ed accurati studi del Cohen e dei suoi collaboratori (1) i quali hanno posto in chiaro che la esplosività è dovuta al fatto che l'antimonio si separa per lo più in una forma metastabile, la quale si trasforma facilmente nella ordinaria stabile, con sviluppo di calore, che determina la volatilizzazione del cloruro di antimonio presente. Questo a sua volta non è semplicemente mescolato, ma «sciolto» nel metallo metastabile, e anzi, se si fa avvenire la trasformazione in modo da evitare un aumento di temperatura (operando, ad es., sotto alcool) il tricloruro rimane sciolto anche nella forma stabile del metallo, come d'altra parte in opportune condizioni può aversi per elettrolisi del tricloruro un metallo non esplosivo, ma che pure contiene all'incirca la stessa quantità di tricloruro.

Sul modo col quale questo tricloruro è sciolto nel metallo non si hanno studi speciali. Cohen parla semplicemente di una soluzione solida, che sarebbe perciò analoga a quelle così comuni fra metallo e metallo, e costituirebbe una vera soluzione.

La ipotesi è perfettamente accettabile, ma non è la sola che può immaginarsi, e si può anche discutere la possibilità che, invece di una vera soluzione si abbia una soluzione colloide, ossia una soluzione dove la dispersità del tricloruro non giunge fino alla suddivisione molecolare, ma si arresta a uno stadio meno spinto.

La esistenza di soluzioni colloidi fra le leghe metalliche fu per primo accennata dal Benedicks (2), e nel caso attuale sarebbe appoggiata dalle seguenti ragioni.

(1) Z. phys. Ch., 47 (1), 50 (291), 52 (129).
(2) Kolloid. Z., 7, 1910, 290.

1. Il più elementare, ma al tempo stesso uno dei più importanti argomenti, è quello della poca verosimiglianza che esista una vera soluzione (solida) fra metallo e alogenuro, e soprattutto a concentrazione così elevata come si riscontra nel caso dell'antimonio esplosivo. In linea generale difatti si può ammettere che il fenomeno della solubilità vicendevole di due sostanze è determinato da una analogia chimica fra loro, nel senso più largo, e certo non può dirsi che ci sia una grande analogia chimica fra un elemento di natura quasi esclusivamente metallica, come l'antimonio, e uno dei suoi alogenuri. Mentre sostanze come il PCl_3, il PBr_3, il S_2Cl_2 ci si presentano, secondo la concezione del Nernst [1] come composti dovuti all'azione di forze unitarie, poco differenziati dai componenti, e perciò ci apparisce ben naturale la loro capacità di sciogliere il fosforo o rispettivamente lo zolfo, negli alogenuri di antimonio le forze polari sembrano assai più prevalenti, e un rapporto di solubilità coll'elemento più positivo apparisce, se non altro, meno probabile, tanto più che già l'omologo inferiore, l'arsenico, (il quale peraltro ha un punto di fusione assai elevato, v. oltre) non si scioglie nei suoi alogenuri.

Aggiungasi che, anche concessa una certa analogia chimica, la solubilità fra l'antimonio e i suoi alogenuri deve essere ostacolata dalla grande differenza nei loro punti di fusione, e si consideri infine che non si avrebbe neppure a che fare con una soluzione liquida (come pure possono darne l'arsenico e l'antimonio stesso coi loro solfuri, il rame col suo ossidulo, e, scarsamente, il piombo col suo solfuro ecc.) ma di una soluzione solida, e la solubilità allo stato solido è assai più scarsa, e limitata a sostanze chimicamente assai simili. Tanto più poi che si tratta di una soluzione solida ottenuta a temperatura ordinaria, e la solubilità allo stato solido, come quella fra liquidi, si sa che diminuisce colla temperatura. È vero che il Cohen ha trovato [2] che le soluzioni devono ritenersi soprasature, ma già il fatto che si sian potute comunque formare giustifica una discussione.

2. Un'altra ragione per dubitare che si tratti di vere soluzioni è lo stato amorfo dell'antimonio elettrolitico, come viene concordemente affermato da quanti hanno avuto occasione di studiarlo, compreso il Cohen.

(1) Theor. Ch., 1913, 435.
(2) Z. ph. Ch., 52, 1905 (162).

Naturalmente, tutti questi argomenti non sono assoluti, perchè si basano su previsioni di maggiore o minore solubilità, per il cui apprezzamento a priori non abbiamo sinora nessun criterio obbiettivo, e ad essi se ne possono contrapporre altri: così quello che l'antimonio che scioglie l'alogenuro non è il metallo ordinario, ma una sua modificazione metastabile (il β di Cohen). A questo però si può opporre che anche questa forma β ha proprietà metalliche, e non somiglia affatto alla modificazione metalloidea, gialla, che Stock ha ottenuto a bassissima temperatura; e del resto in condizioni opportune si può ottenere elettroliticamente anche soluzioni di alogenuri nell'antimonio ordinario (Cohen).

Comunque, è assai notevole che tutte queste difficoltà scompaiono se si ammette che non si abbia che fare qui con soluzioni vere, ma colloidi.

Per le soluzioni colloidi infatti è ormai universalmente ammesso quel concetto, enunciato da E. Paternò fin dal 1889, secondo cui in esse la sostanza « disciolta » si trova semplicemente mescolata, sospesa, ad un alto grado di dispersione, nel solvente. Lo stato di sospensione colloide si trova così, in un certo senso, opposto a quello di soluzione vera, la quale dovrebbe anzi esser favorita al massimo dalla suddivisione assai spinta delle particelle colloidi, talchè posson dare soluzioni colloidi precisamente quelle sostanze che sono più insolubili nel senso ordinario ([1]). Per tal modo la scarsa analogia fra l'antimonio e i suoi alogenuri, nonchè ostacolare, favorisce la formazione della « soluzione ».

Con questa ammissione, anche lo stato di soprasaturazione degli alogenuri nell'antimonio riceve una facile interpretazione (la quale tuttavia, anche nel caso di soluzione vera, ci è data dalla Stufenregel di Ostwald) mentre la lentezza con cui lo smescolamento ha luogo (Cohen) può porsi in relazione coll'ostacolato movimento molecolare nei solidi.

([1]) Questa concezione non deve considerarsi in contradizione con le idee da me espresse altrove (Gazz. chim., 43, 2. 1913, 404) secondo cui non esistono differenze fondamentali fra le ordinarie soluzioni e le colloidi: le differenti forze a cui esse debbono la loro origine determinano una differenza nel grado di dispersità, ma non nel comportamento della soluzione, una volta formata, e possono poi aversi strati di transizione fra i due meccanismi estremi, così come ce ne è fra i composti unitari ed i polari del Nernst.

Così pure si spiega lo stato amorfo dell'antimonio elettrolitico, che sarebbe da ravvicinare allo stato vetroso di tante gelatine colloidi, e si comprenderebbe pure come, essendo la soluzione colloide uno stato metastabile, possa favorire la formazione di una modificazione metastabile dell'antimonio, che per ora non si è mai potuta ottenere allo stato puro.

In appoggio a queste vedute si può anche citare l'esempio del fosforo amorfo ottenuto dalla soluzione in PBr_3, che racchiude quantità notevoli di quest'ultimo allo stato mascherato, [1] e pel quale difficilmente può dubitarsi che si tratti di assorbimento colloide: sebbene non possa dirsi che fra i due casi esista in ogni caso completa analogia. E' però notevole che in ambedue i casi è la modificazione meno metalloidea dell'elemento quella che trattiene l'alogenuro.

Infine, anche il modo di formazione di questa soluzione, cioè per elettrolisi. ne rende verosimile la natura colloide, poichè già Bruni [2] ha fatto notare che dalla elettrolisi ci si può più facilmente attendere la formazione di soluzioni colloidi fra due metalli i cui sali sian contenuti nella soluzione; qui invero si tratterebbe di soluzione colloide fra metallo e sale disciolto, ma la causa generale sarebbe sempre la stessa.

A questo proposito. è da notare che già lo Schlötter [3] ha accennato a influenze colloidi nella formazione dell'antimonio esplosivo, ma la sua teoria non coincide affatto con quella svolta qui.

Questo autore ammette infatti che nella soluzione acquosa esista l'ossicloruro SbOCl allo stato colloide, e che esso venga deposto per cataforesi sul catodo insieme coll'antimonio metallico. A questo può obiettarsi che nel deposito elettrolitico non esiste ossicloruro, ma tricloruro (ossia non si ritrova analiticamente ossigeno, ma solo cloro) onde bisognerebbe ammettere che l'ossicloruro, una volta deposto sul catodo, vi si trasformasse interamente in tricloruro, ciò che è una ipotesi alquanto sforzata. Inoltre la quantità di ossicloruro deve andare diminuendo colla concentrazione totale del tricloruro nella soluzione, e soprattutto con un eccesso di HCl, a causa della retroces-

(1) Schenk, Ber., 36. 1902, 979.
(2) Padova, Mem. Acc. 1913.
(3) Galvanostegie, Halle, 1910. (39).

sione della idrolisi, mentre sperimentalmente si è trovato che il contenuto in alogenuro è tanto maggiore, quanto più concentrata è la soluzione, e sopra tutto che questo contenuto è quasi completamente indipendente dall'eccesso di acido cloridrico presente.

Secondo me, la presenza dell'alogenuro nel deposito metallico può interpretarsi meglio a questo modo, indipendentemente dall'esistenza di colloidi nella soluzione acquosa.

Il tricloruro di antimonio è un elettrolito trivalente, che come tale nelle soluzioni concentrate sarà solo parzialmente ionizzato, e darà origine solo in piccola quantità a cationi $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, ma prevalentemente a cationi $SbCl^{\cdot\cdot}$ e $SbCl^{\cdot}_2$. Questi, (e considereremo. per semplicità, solo una specie, per es. i cationi $SbCl^{\cdot}_2$) vengono direttamente scaricati sul catodo, ma non essendo stabili si decompongono immediatamente in $Sb + 2SbCl_3$, i quali, invece di separarsi, rimangono frammisti nell'elettrodo, allo stato di soluzione.

Questa concezione ha la necessaria larghezza per interpretare qualitativamente i fenomeni osservati, poichè la quantità relativa di Sb e di $SbCl_3$ che rimangono nell'elettrodo dipenderà dalle quantità relative di ioni $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$,$SbCl^{\cdot\cdot}$ ed $SbCl^{\cdot}_2$ esistenti nella soluzione, e dalle loro rispettive tensioni di scarica, tutte grandezze che per ora ci sono affatto sconosciute.

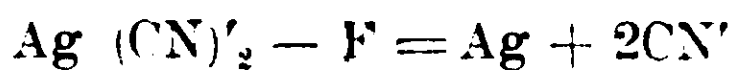
Anche senza conoscerle, però, si spiega soddisfacentemente la maggior ricchezza in alogenuro del deposito, col crescere della concentrazione della soluzione, essendo certo che nelle soluzioni più concentrate sono sempre più numerosi i cationi clorurati, mono- e bivalenti, e più scarsi i cationi elementari, trivalenti, mentre d'altronde la poca influenza che ha un eccesso di acido cloridrico, cioè di cloruro-ioni, si può spiegare col fatto che già nella soluzione di solo tricloruro ne esiste una quantità notevole.

Questa spiegazione poi è generale, e indipendente dalle ammissioni che si vogliono fare sullo stato in cui l'alogenuro si trova nel metallo, poichè essa ci dice solo che alogenuro e metallo libero si formano sul catodo stesso per decomposizione successiva di un catione scaricato: si hanno per tal modo tutte le condizioni favorevoli sia alla formazione di una soluzione ordinaria che di una colloide.

La utilità di questa concezione mi sembra poi dimostrata dal fatto, che essa spiega anche un fenomeno per il quale non è stata

escogitata, e cioè la deposizione di antimonio puro, senza alogeno, per elettrolisi delle soluzioni di fluoruro. Questo infatti è anormalmente ionizzato, come lo mostra il fatto che le sue soluzioni acquose non subiscono idrolisi con deposizione di sali basici (Cohen), e non deve dunque contenere in quantità apprezzabile cationi $Sb^{\cdots}$, o $SbFl^{\cdot\cdot}$, o $SbFl^{\cdot}_2$ (che cogli OH—joni dell'acqua darebbero sale basico). [1]

Quali ioni esistano nelle soluzioni di trifluoruro di antimonio non è stato particolarmente studiato; nelle soluzioni, addizionate di un eccesso di HFl, che furono elettrolizzate dal Cohen, è probabile che l'antimonio si trovi come anione $SbFl'_4$, e in tal caso la sua deposizione elettrolitica potrebbe interpretarsi allo stesso modo come, secondo Haber, la deposizione dell'argento dalle soluzioni di argentocianuro potassico, dove la concentrazione degli Ag-ioni è certamente troppo piccola, perchè essi possano venir deposti primariamente, e dove quindi questo autore ammette una decomposizione primaria degli anioni $Ag(CN)'_2$ secondo lo schema (dove F rappresenta una carica di elettricità positiva):

$$Ag(CN)'_2 - F = Ag + 2CN'$$

Anche in questo caso si avrebbe dunque una immediata demolizione dell'anione, secondo lo schema:

$SbFl'_4 - 3F = Sb + 4Fl'$, e quindi, mancando i composti intermedi SbFl o $SbFl_2$ (perchè non ne esistono i cationi corrispondenti) non si avrebbe la possibilità di una produzione contemporanea al catodo di metallo e di alogenuro.

Non occorre dissimularsi che la complessità dell'argentocianuro è indubbiamente assai superiore a quella del fluoruro di antimonio, e quindi la spiegazione che è valida per l'uno non può senz'altro estendersi al secondo, ma poichè d'altra parte oltre la concentrazione delle varie specie di molecole ha importanza fondamentale, nel determinare l'andamento dei fenomeni, anche la loro velocità di formazione, e questa può essere assai diversa da sostanza a sostanza, credo che la interpretazione da me suggerita meriti di esser presa

(1) Una formazione di sale basico è purtuttavia possibile, ma solo se si elimina continuamente le piccole quantità di HFl che si vengono a liberare, come ha luogo nell'evaporazione delle sue soluzioni acquose (Abegg. Hand. anorg. Chem., III, 3.587) ciò che prova che la complessità non è molto spinta.

in cosiderazione, almeno finchè non se ne possa dare una più completa.

Il modo migliore per sottoporre ad un controllo sperimentale la ipotesi della soluzione colloide degli alogenuri nell'antimonio elettrolitico mi è parso quello, di operare la elettrolisi del cloruro di antimonio in presenza di colloidi.

L'importanza dello stato colloide nella deposizione elettrolitica dei metalli è stata posta in rilievo dai lavori di questi ultimi anni. Dopo che già si erano fatte varie osservazioni empiriche in proposito, si è avuto un lavoro assai notevole di Müller e Bahntje [1], secondo i quali è assai probabile che i cationi metallici scaricati assumano dapprima lo stato metastabile di colloide. Si comprende allora come la presenza nell'elettrolito di altri colloidi, che vengono assorbiti da quello metallico, possano influenzarne in modo più o meno rilevante la cataforesi e quindi la deposizione; e questo è infatti quanto è risultato dagli studi dei due autori sopracitati, e che ha già trovato applicazioni nell'industria. Cito ad es. la deposizione del Pb dalle soluzioni del suo fiuosilicato in presenza di gelatina: numerosi altri esempi posson vedersi nella Galvanostegie dello Schlötter, da cui risulta fra altro che anche tipici cristalloidi, come la resorcina, possono avere, ma forse per ragioni diverse, influenza su la natura dei depositi catodici.

Nel caso che ci interessa, bisognerebbe ammettere che granuli di antimonio, inizialmente colloide, assorbono il $SbCl_3$, che si trova presso di essi allo stato nascente (per decomposizione dei cationi clorurati scarichi), e danno con esso un colloide misto, allo stato solido, che costituisce così il prodotto della elettrolisi. Se invece fossero presenti altri colloidi, questi dovrebbero venire assorbiti dall'antimonio contemporaneamente o magari a preferenza del $SbCl_3$, e si avrebbe per tal modo un deposito di antimonio dove il colloide aggiunto sostituirebbe in parte o magari del tutto il tricloruro.

Ho eseguito elettrolisi in presenza di queste sostanze: resorcina, tannino, acido molibdico, saponina, bleu di metilene, chinina, amido solubile, gomma arabica, caseina, peptone, gelatina.

La procedura seguita in tutti i casi è stata la seguente. Come catodo si usavano fili di nichel del diametro di circa 1 mm., i quali

[1] Z. Elektr., XII, 1906, 317.

messi in agitazione non troppo rapida intorno al loro asse per mezzo di un Universalrührer per analisi elettrolitiche rapide, non essendo rigorosamente rettilinei mantenèvano continuamente agitata la solu zione, precauzione che il Cohen ha trovato indispensabile.

Pur essendo molto più economici del platino, usato dal Cohen, hanno corrisposto assai bene per questi saggi: il metallo vi aderisce bene, soprattutto dopo una prima elettrolisi di prova, che forse dà origine a uno strato superficiale di lega meglio adesiva. Dopo staccatone meccanicamente il deposito, è bene dar loro solo una lucidatura sommaria con carta vetrata.

Per riconoscere facilmente l'azione dei colloidi mediante semplici saggi qualitativi, come sono stati quelli fatti da me sinora, è bene mettersi nelle condizioni in cui l'antimonio, ottenuto elettroliticamente senza altre aggiunte, possederebbe la tipica proprietà di esplodere. Dai più volte citati studi del Cohen risulta che l'antimonio esplosivo si ottiene da soluzioni contenenti oltre il 15 % di $SbCl_3$, che la densità di corrente può variare entro limiti assai larghi, che la quantità di acido cloridrico non ha sensibile influenza, che qualche grado di differenza nella temperatura non conta, pur avendosi maggiore esplosività nel deposito verso 0° che verso 30°. Temperature elevate danno un metallo che non è più esplosivo, pur contenendo ancora cloruro di antimonio.

Perciò ho fatto elettrolisi sia a temperatura ambiente che verso 0°. Per la prima si faceva semplicemente a meno di qualsiasi bagno, e date le piccole correnti usate (fra 0.5 e 0,15 A, mentre il tratto di catodo immerso era di circa 25 mm.) la temperatura del liquido, una trentina di cc., non si discostava sensibilmente da quella dell'ambiente, che oscillava fra i 24° e i 27°; per le elettrolisi a temperatura bassa si immergeva il bicchierino in un cristallizzatore con acqua e ghiaccio, ciò dava una temperatura fra 4° e 5° per l'elettrolito.

Come anodo solubile si usava una bacchetta di antimonio purissimo De Heen, sospeso liberamente nel liquido, senza diaframma di nessuna specie. Come elettrolito si usava una soluzione fatta con quantità pesate di cloruro di antimonio Merck e di acido cloridrico di cui si era presa la densità colla bilancia di Westphal.

Nel più dei casi si usò una soluzione al 20 % p di $SbCl_3$ e al 22,2 % p di HCl, in altri casi, e soprattutto per verificare i risultati avuti colla prima, una al 35 % di $SbCl_3$ e al 14,4 % di HCl,

dove si sa che la formazione di antimonio esplosivo è ancora più facile.

Per quanto concerne l'esame del deposito catodico, mi sono contentato pel momento di semplici saggi qualitativi, come saranno esposti caso per caso, dato che la questione fondamentale da risolvere era, se il tricloruro di antimonio può essere o no sostituito nel metallo deposto elettroliticamente da sostanze colloidi.

E veniamo alle singole esperienze.

Anzitutto si fecero elettrolisi di prova colle soluzioni di cloruro di antimonio senza aggiunte. Esse hanno confermato pienamente i risultati del Cohen: e cioè sia colla soluzione al 20 %, sia, e meglio ancora, con quella al 35 % si ottiene, già a temperatura verso 25°. più ancora a 4°, un deposito metallico compatto, a superficie verrucosa, lucida, di colore grigio acciaio, relativamente coerente (data la fragilità dell'antimonio) che per urto o sfregamento esplode con aumento di temperatura ed emissione di fumi $SbCl_3$: per riscaldamento su fiamma in provetta ne emette altro, e la sua quantità serviva come termine di paragone approssimato per quello che si ottiene quando all'elettrolito vengano fatte aggiunte diverse.

Le elettrolisi con *resorcina* furono fatte, più che nell'attesa di un resultato considerevole, per vedere se anche qui si aveva un influsso sulla qualità del metallo, come si è constatato per lo zinco elettrolitico (dove del resto pare che essa agisca sopratutto come depolarizzante, impedendo la formazione di ossido). In realtà, conformemente alla sua natura di cristalloide, la resorcina (adoperata in concentrazioni fra 0,6 e 2 %) ebbe una influenza quasi nulla, e sia colla soluzione ai 20 % di $SbCl_3$ che con quella al 35 %, a temperatura ordinaria e a bassa, si ebbero depositi che non differivano sensibilmente da quelli avuti in soluzione pura, solo la esplosività appariva debolmente ridotta; materia organica (a giudicare dall'imbrunimento del $SbCl_3$) non era presente.

L'*acido molibdico* fu esaminato in vista delle proprietà colloidi che gli attribuisce il Woehler, e della natura colloide dell'ossido bleu che se ne può ottenere per riduzione. L'1 % di acido molibdico giallo si scioglie facilmente nella soluzione acida di $SbCl_3$ al 20 % in liquido incoloro; questo dopo un certo tempo che sta in contatto con l'anodo di antimonio si colora in giallo, anche senza il passaggio della corrente, forse per un prodotto di riduzione che non si

credette esaminare. Per elettrolisi a temperatura ordinaria non si ebbero risultati sensibilmente diversi da quelli avuti in soluzione pura.

Tannino. Questo fu usato per le sue tipiche proprietà colloidi. 1 % di tannino all'etere. aggiunto alla soluzione al 20 % di $SbCl_3$, vi si sciolse difficilmente, meglio per riscaldamento, rideponendosi in gran parte per raffreddamento in forma di un coagulo rossastro, che non fu esaminato. Ne fu separato per decantazione il liquido soprastante, che elettrolizzato verso 4° in ripetute esperienze diede esplosività fortemente diminuita, a volte nulla, pur mantenendosi il solito contenuto in cloruro di antimonio: il deposito era quasi esente di sostanza organica, perchè non si ebbe nessun svolgimento di vapori empireumatici durante il riscaldamento.

A queste esperienze, dove la natura del deposito rimase praticamente inalterata, fanno contrapposto le elettrolisi in presenza di *gelatina*, dove il deposito catodico di Sb presenta le massime divergenze da quello ottenuto in soluzione pura.

Le elettrolisi sono state eseguite sulla soluzione al 20 % di cloruro di antimonio, che conteneva 1 % di gelatina (il prodotto più puro del commercio, che si scioglie facilmente, senza gonfiarsi, nel liquido acido, sopratutto a caldo). Come si vede. si tratta di una aggiunta assai rilevante, ben superiore a quelle usate in galvanostegia (pei depositi e di Pb si adopera 0,01 % di gelatina), ma ciò era giustificato dal fatto che qui non si trattava di ottenere il miglior deposito elettrolitico (per il quale esiste un optimum, maggior quantità di gelatina nocendo, invece di giovare) ma di vedere se vi è una tendenza a spostare il $SbCl_3$ con gelatina nel metallo elettrolitico. A temperatura ordinaria (verso 26°) con corrente di 0,5A o inferiore, la elettrolisi avviene con perfetta regolarità: il deposito, a differenza di quanto avviene in soluzione pura, si presenta a superficie liscia, senza verruche, ma solo disseminato qualche volta (specie quando la intensità di corrente è maggiore) di escrescenze a punta, che peraltro si raccordano con curve dolci al resto della superficie, di colore variante dal brunastro all'azzurrastro, come l'acciaio ossidato, assai fragile, tanto che può facilmente ridursi in frammenti fra i diti, e che non esplode affatto durante questa frammentazione, e nemmeno per schiacciamento sotto il pestello (solo in un caso si osservò un debole aumento di temperatura). Invece per riscalda-

mento su fiamma, in fondo a una provetta, si ebbe, in ripetute prove e con diversi preparati, una subitanea emissione di fumi di $SbCl_3$, a fisonomia nettamente esplosiva, e solo per riscaldamento ulteriore un trasudamento di sostanza liquida con emissione di vapori empireumatici. La quantità di $SbCl_3$ emesso, per quanto può apprezzarsi qualitativamente, non è inferiore a quella che si ottiene per le elettrolisi in soluzione pura.

Per elettrolisi a bassa temperatura (verso 4^0) si ha, specialmente se la soluzione è stata preparata di fresco, un leggero svolgimento di gas sul catodo, con formazione di un po' di schiuma, il precipitato è meno aderente e si separa in parte in scagliette nerastre, mentre sul catodo aderiscono tenacemente piccole bolle di gas, per causa delle quali il deposito apparisce pieno di incavi (ad orli arrotondati): diminuendo la intensità di corrente questi fenomeni si riducono, e lo stesso accade se la soluzione è un po' invecchiata (basta già un giorno): allora si può elettrolizzare anche con 0.5 A, e il deposito viene altrettanto bene come a t. ordinaria.

La proprietà del deposito sono però sempre le stesse di quello prodotto in questo ultimo caso.

Altre esperienze si sono fatte con *peptone Witte,* una soluzione al 0,5 % nella solita soluzione al 20 % di cloruro di antimonio.

Si sciolse a caldo in liquido bruno chiaro, che elettrolizzato a temperatura ordinaria diede un lieve svolgimento di gas al catodo (specialmente quando la soluzione era preparata di fresco): il deposito era a superficie liscia, color acciaio ossidato, con incavi dovuti a bolle di gas rimaste aderenti durante la elettrolisi (nonostante l'agitazione), ma, a parte ciò, perfettamente analogo a quello ottenuto con gelatina, e cioè fragilissimo, non esplosivo per frantumazione, (una sola volta si ebbe lieve esplosione sotto il pestello) ma per riscaldamento su fiamma dà emissione esplosiva di $SbCl_3$. Contiene notevole quantità di sostanza organica.

Operando a temperatura bassa (verso 4^0) in varie elettrolisi si ebbe risultati assai peggiori (soprattutto con la soluzione recente): si ha svolgimento catodico di gas, con schiuma più o meno forte, il deposito di metallo è assai incoerente, e aderisce solo per piccola parte al catodo. Quel che vi rimane è pieno di incavi, quasi spugnoso, frammisto a polvere nera, ma ai saggi meccanici e al calore non si comporta diversamente da quello ottenuto a temperatura ordinaria.

Altre elettrolisi si fecero con *caseina* del commercio. Questa si disciolse solo scarsissimamente nella soluzione antimoniale, sebbene sia solubile in HCl concentrato: il liquido era colorato in violaceo chiaro. Nonostante la piccola quantità di albuminoide presente si ebbero gli stessi fenomeni come colle soluzioni, assai più ricche, di peptone e di gelatina, e questo va d'accordo colle osservazioni già pubblicate da altri, secondo cui sono sufficienti già piccole quantità di colloide per alterare la natura dei depositi catodici. A temperatura ordinaria si ebbe infatti deposito a superficie liscia, color acciaio ossidato, assai fragile, ma non esplosivo per attrito, che esplose per riscaldamento, e conteneva sostanza organica. A 4° si ebbe invece svolgimento catodico di gas, sebbene scarso, deposito malamente aderente, irregolare, fragile, non esplosivo per attrito (una sola volta si ebbe debole esplosione parziale), esplosivo al calore, con sostanza organica.

L'*amido solubile,* aggiunto nella proporzione dell'1 %, alla soluzione di $SbCl_3$ al 20 %, vi si rigonfia, sciogliendosi poi per riscaldamento in liquido incoloro. Per elettrolisi, sia a temperatura ordinaria che a 4°, si ha un deposito uguale a quello che si avrebbe in soluzione pura, e cioè compatto, a superficie verrucosa, color grigio acciaio, non friabile; la esplosività all'urto è fortemente ridotta, ma pur tuttavia presente. Il metallo è quasi esente di sostanza organica.

Si provò ad aumentare l'acidità, pure già forte, della soluzione, per aggiunta di HCl fumante (la soluzione definitiva era così al 29 % rispetto al $SbCl_3$, al 19,5 % rispetto all'HCl) onde aumentare la cataforesi verso il catodo dell'amido (che, come han trovato Müller e Bahntje, dipende dall'acidità del liquido), ma senza ottenere risultati sensibilmente diversi.

Altre elettrolisi furon fatte con una soluzione di amido all'1 % nel cloruro di antimonio al 35 %. Questo darebbe di per sè un deposito assai più fortemente esplosivo della soluzione al 20 %, e corrispondentemente si è osservato che anche per aggiunta di amido le proprietà esplosive si mantengono discretamente sviluppate. La sostanza organica, a quanto può giudicarsi dalla colorazione del $SbCl_3$, è presente appena in traccie.

Gomma arabica (prodotto commerciale) nelle proporzioni dell'1 % si scioglie per riscaldamento nella soluzione di $SbCl_3$ al 20 % dando un liquido giallastro. Questo elettrolizzato appena preparato dà un

deposito malamente aderente, fragile, ma dopo che la soluzione è invecchiata di qualche ora si ha un deposito pressochè identico a quello ottenuto dalle soluzioni pure, come aspetto, e che gode anche della esplosività all'urto. È quasi esente di sostanza organica, e i risultati sono gli stessi sia a temperatura ambiente che a 4°. Altre elettrolisi eseguite sulla soluzione al 35 % di $SbCl_3$ addizionata di 1 % di gomma condussero alla stessa conclusione.

Le esperienze con *saponina* si sono fatte a causa delle sua tipica proprietà di dar soluzioni schiumeggianti, dove essa è più concentrata nello strato superficiale che nel resto del liquido, come è stato direttamente dimostrato da Zawidzki [1]. Si poteva infatti supporre che per lo stesso meccanismo restasse prevalentemente assorbita alla superficie dei granuli di metallo che si depongono sul catodo. Si usò un antico preparato della collezione di laboratorio (verosimilmente il prodotto della saponaria officinalis) di cui si aggiunse il 0,5 % alla soluzione di $SbCl_3$ al 20 % ove si sciolse senza difficoltà. Sia a temperatura ordinaria che a 4° si ebbe un deposito catodico simile a quello che si ha in soluzione pura, che per frantumazione dà netta esplosione, e contiene la solita quantità di $SbCl_3$: la sostanza organica era quasi assente.

Si fecero pure elettrolisi in presenza di sali di *chinina*. Questi in soluzione acida non possono considerarsi come colloidi, ma furono esaminati perchè il loro catione, ad elevato peso molecolare, scaricandosi sul catodo contemporaneamente al metallo avrebbe potuto dare origine agli stessi fenomeni come i colloidi. Il solfato di chinina si scioglie facilmente nell'acido cloridrico, ma in presenza di cloruro di antimonio si ha un precipitato fioccoso, evidentemente un cloruro doppio, poco solubile, che per riscaldamento « fonde » sotto le acque madri, e poi si scioglie in una certa quantità, per ricristallizzare per raffreddamento. Una soluzione così preparata (al 32,9 % rispetto al $SbCl_3$, al 14,9 % rispetto all'HCl) e che era quindi assai diluita (sotto all'1 ‰) rispetto alla chinina, fu elettrolizzata sia a temperatura ordinaria che a 4°. A temperatura ordinaria si ebbe un deposito cattivo, tutto pieno di incavi per bolle di gas svoltosi elettroliticamente in piccola quantità e rimasto tenacemente aderente al catodo, ma a superficie liscia, color acciaio ossidato, assai friabile, non

[1] Z. ph. Ch., *42*, 1902, (612).

esplosivo. Esplose invece per riscaldamento, con svolgimento di vapori di $SbCl_3$ incolori, e più oltre con forte produzione di vapori empireumatici, bruni e violacei.

Verso 4° il deposito fu ancora peggiore, per piccolo, ma continuo svolgimento di gas: il metallo era ancor più pieno di incavi, incoerente, fragilissimo, color acciaio ossidato che dette netta se anche debole esplosione alla frantumazione. Anche questo per riscaldamento emise dapprima $SbCl_3$ incoloro, poi vapori empireumatici. Come si vede, una certa analogia coi prodotti ottenuti in presenza di gelatina esiste dunque effettivamente.

A questo proposito è da notare che secondo una patente delle Langbein Pfanbauser-Werke una aggiunta di piridina alla soluzione di cloruro di zinco migliora assai il deposito catodico di questo metallo. Lo Schlötter, dal cui libro traggo questa indicazione [1], ne attribuisce la causa alla formazione di anioni complessi, per la scarica dei quali lo zinco si deporrebbe in forma migliore di quando se ne scarica direttamente il catione Zn. Ma la complessità dei cloruri doppi di zinco è poco rilevante, onde è più probabile che l'effetto osservato debba attribuirsi alla piridina (scaricata come catione) che, come la chinina da me studiata, agirebbe analogamente ai colloidi, la cui efficacia in proposito è ben nota.

Si fece anche una prova con *bleu di metilene*, che è pure un tipico colloide. Esso si scioglie discretamente in acido cloridrico, ma in presenza di $SbCl_3$ si ha una precipitazione quasi completa, in bleu sporco, e il liquido rimane appena azzurro. Per elettrolisi non si ebbero risultati sensibilmente diversi da quelli osservati in soluzione pura.

Considerando i risultati delle precedenti esperienze, si vede che in nessun caso si è riuscito a eliminare il contenuto in $SbCl_3$ dell'antimonio elettrolitico, sostituendolo con un colloide. In molti casi anzi sono rimasti invariati anche l'aspetto e le proprietà del metallo deposto. Notevoli modificazioni si sono osservate solo in presenza di sostanze albuminoidi (in senso lato) e soprattutto delle gelatina, sia per quanto concerne l'aspetto e la fragilità del metallo,

(1) Galvanostegie, 111.

sia perchè la sua esplosività all'urto è praticamente annullata. Ma le modificazioni nei caratteri fisici non sono diverse da quelle già osservate per altri metalli con simili aggiunte, e per quanto concerne la esplosività è da osservare che si tratta solo di una forte diminuizione, non di una eliminazione completa, perchè se ne sono potuti osservare indubbi accenni in più di una occasione. Inoltre si è mantenuta la esplosività per aumento di temperatura, onde sembra verosimile che la maggiore stabilità all'urto debba semplicemente essere attribuita a una diminuzione nella conducibilità termica della massa, operata dai colloide assorbito, cioè a quella stessa ragione da cui dipende, secondo il Cohen, la minore esplosività dell'antimonio elettrolitico più ricco di tricloruro [1].

Se teniamo conto del fatto che nel riscaldamento il $SbCl_3$ si svolge affatto incoloro, prima ancora che cominci la decomposizione della sostanza organica assorbita, si presenta ovvia la conclusione che le due sostanze siano diversamente *localizzate* nella massa metallica, e cioè che il colloide abbia semplicemente rivestito le particelle della soluzione Sb — $SbCl_3$ senza entrare a far parte della loro intima compagine, cioè senza sostituire, neppure parzialmente, il $SbCl_3$.

Dati i ragionamenti da cui siamo partiti, questi risultati sono dunque sfavorevoli alla ipotesi che il tricloruro di antimonio si trovi nell'antimonio in soluzione colloide: volendo sottilizzare, si potrebbe supporre che l'assorbimento colloide del tricloruro per opera del metallo avvenga in modo diverso da quello del colloide organico, in modo che i due processi non possono interferire fra loro, ma poichè non se ne possono dare prove, e quelle tentate ora sono riuscite sfavorevoli, bisogna concludere che è più verosimile che antimonio e il suo tricloruro si trovino in uno stato di vera soluzione.

Riassunto.

1. Nella presente Nota si sono esposte le considerazioni per cui potrebbe supporsi che l'antimonio esplosivo ottenuto per elettrolisi sia una soluzione colloide fra Sb e $SbCl_3$.

2. Si è esposta una ipotesi per spiegare la formazione elettro-

(1) Z. ph. Ch., 52, 1905, (157-159)

litica di soluzioni, colloidi o vere, fra l'antimonio e il suo cloruro, bromuro, ioduro, e l'assenza di tale soluzione col fluoruro.

3. Si sono fatte esperienze di elettrolisi in presenza di sostanze organiche (soprattutto colloidi) per porre alla prova la supposizione del N. 1.

4. Resorcina, tannino, acido molibdico. amido, gomma non alterano sensibilmente la natura del deposito elettrolitico.

5. Con caseina, peptone, e soprattutto gelatina si hanno depositi più lucidi, più fragili, quasi privi di esplosività all'urto, ma esplosivi al calore, e contenenti, oltre la solita quantità (qualitativamente apprezzata) di $SbCl_3$, una quantità relativamente grande di sostanza organica.

6. Analoghi fenomeni si sono riscontrati con chinina (che dà un doppio cloruro poco solubile in HCl concentrato), dove la funzione di catione dell'alcaloide può favorire l'assorbimento da parte del metallo.

7. Un abbassamento di temperatura ha influenza nociva sul deposito elettrolitico in presenza di colloidi, favorendo lo svolgimento catodico di H.

8. L'insieme dei risultati non è favorevole alla supposizione del N. 1. e rende più probabile la esistenza di una soluzione vera fra Sb e $SbCl_3$.

Mi riservo di studiare l'azione dei colloidi sui depositi di antimonio ottenuti da altre soluzioni, per es. di fluoruro, o dalle soluzioni alcaline usate in analisi.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Essenza di Helichrysum saxatile (Moris)

Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO

Vari Helichrisum furono già da altri studiati riguardo alla composizione chimica delle loro essenze:

1) Helichrysum angustifolium Sweet (sud Europa). Un campione di Portofino (Genova), diede 0,75 % di olio etereo di cui P. s. = 0,9182 $\alpha_d = + 0,40$. In ac. 14,4; In etere 118,16; contenente molta paraffina (p. f. 67°). Nei fiori si trovò Elicrisina: sostanza colorante gialla comune ad altre specie. Uno di Ungheria diede un'essenza di cui

P. s. = 0,9085; α_d = + 4,25. Due di Dalmazia dettero due essenze di cui P. s. $\begin{cases} 0,8923 \\ 0,8964 \end{cases}$; α_d $\begin{cases} -9^o,40 \\ -9^o,38 \end{cases}$; N.d $\begin{cases} 1,4849 \\ 1,4842 \end{cases}$.

2) Helichrisum Stoecas D. C. (Sud Europa). Dà un olio etereo facilmente volatile, in massima parte pinene.

3) Helichrysum arenarium Mnsch. (Gnaphalium a. L) Flores stoechados, citrini. Immortelle. Usata come droga. Contiene sostanza amara, sostanza colorante gialla, olio etereo.

4) Helichrysum racteatum Andr. (Australia) foetidum Mnsch. (Africa centrale e meridionale) hebelepis D. C. Sud Africa contenenti elicrisina.

L'Helycrysum saxatile (composita, tribù Inulee, sottotribù Gnaphalinee) è pianta a foglie lineari o lineari spatolate, le inferiori lunghe 3-7 cm. e larghe 1-5 mm.; più o meno rigide, capolini del diametro di 3-4 mm. cilindrico campanulati nell'antesi, poi ovati. Pianta con odore aromatico caratteristico, totalmento ricoperta di tomento bianco o giallognolo, tranne talora le foglie che nella pagina inferiore diventano verdastre. Fusti leggermente legnosi in basso, cespugliosi, piuttosto robusti, cilindrici o leggermente angolari, eretto ascendenti o pendenti dalle rupi, (2-6 dm.). Foglie più o meno convolte ai margini, corimbo composto alla fine espanso. Squamme involucrali esterne ovato-rotondate, generalmente un poco e spesso giallognole ferruginose, le esterne ovato oblunghe. Acheni minutamente papillari. Perenne, endemica. (Fiori e Paoletti: Flora analitica d'Italia, vol. 3, p. 282).

L'Helicrysum saxatile si trova sparso in vari punti della Sardegna; a Cagliari presso il capo Sant'Elia, ma non in grande quantità. Più abbondante si trova a Lanusei e da qui si ottenne il campione da noi esaminato: senonchè per la resa piccolissima della pianta, olio essenziale non ci fu possibile averne che circa 1,5 cc.

L'essenza è un liquido giallognolo, di odore caratteristico, pungente ma assai gradevole, specialmente in grande diluizione, ricordante l'odore di rosa. Le costanti tisiche sono:

Ps. 0,9020; Nd. 1,4769; α_d. —11,71 (In sol. alc. conc. 13,0 %, tubo 100 cm. deviaz. —1°,526).

Non colora lo Schiff, nè riduce il nitrato di argento ammoniacale.

Cmc. 0,85 dibattuti con 10 cmc. di KOH al 20 % non diminuiscono di volume; mancano quindi acidi e fenoli.

A pressione ordinaria comincia a distillare a 240° passando poi per la massima parte a questa temperatura; manca quindi il pinene e gli altri terpeni normali. Non lascia residuo di paraffina. Il distillato analizzato dà:

Sostanza 0,1366; CO_2 = 0,3982; H_2O = 0,1490; C % = 79,50; H % = 12,11.

Ma non può affermarsi che si tratti di un composto unico. Data però la sua attività ottica e le sue proprietà fisiche, pare che nella essenza si contenga un composto appartenente alla serie idroaromatica, forse un derivato ossigenato di sesquiterpene.

Se potremo avere altra essenza ed in quantità maggiore ne riprenderemo lo studio.

Cagliari — Istituto di chimica generale della R. Università.

Calconi e idrocalconi

Nota V di G. BARGELLINI

Fin da quando, nel 1908, incominciai le mie ricerche sui calconi e idrocalconi, lo scopo principale del mio lavoro, come fin da allora accennai, fu la preparazione sintetica della *floretina*, l'unico idrocalcone che per ora è stato ritrovato in natura.

I primi tentativi fatti per ottenere gli idrocalconi condensando in presenza di cloruro di zinco l'acido idrocinnamico coi fenoli, non dettero buon resultato colla floroglucina [1].

Alcuni anni più tardi, incominciai una serie di esperienze per vedere se i calconi (che si preparano abbastanza facilmente) potevano essere trasformati nei corrispondenti idrocalconi per riduzione con idrogeno in presenza di nero di platino.

Queste ricerche dettero fin da principio ottimi resultati, perchè constatai [2] che si può far rimanere inalterato il gruppo —CO— dei calconi, mentre si idrogena il doppio legame.

(1) Bargellini e Marantonio, Gazz. chim. ital., *38* (2) 514 (1908),
(2) Bargellini e Bini, Gazz. chim. ital., *41* (2) 435 (1911).

In altre Note [1] descrissi poi molte altre trasformazioni di calconi in idrocalconi eseguite con idrogeno in presenza di nero di platino o di palladio, fatte per imparare a conoscere meglio le modalità della reazione: però non persi di vista lo scopo per cui avevo intrapreso lo studio della preparazione sintetica degli idrocalconi, cioè la sintesi della floretina o di qualche suo etere. Siccome non avevo a disposizione della naringenina (che è il calcone corrispondente alla floretina), sottoposi alla riduzione con idrogeno in presenza di nero di palladio il *2'-ossi-4-4'-6'-trimetossi-calcone* (formula I) che era conosciuto da molto tempo, e ridussi ancora nello stesso modo il *4-2'-4'-6'-tetrametossi-calcone* (formula II) che io preparai coi metodi comuni di sintesi dei calconi. Ottenni così due idrocalconi (delle formule III e IV) che dovrebbero essere identici, l'uno all'etere trimetilico, l'altro all'etere tetrametilico della floretina.

OCH_3 OCH_3 → OCH_3 OCH_3

$HO—$ $—OCH_3$ → $HO—$ $—OCH_3$

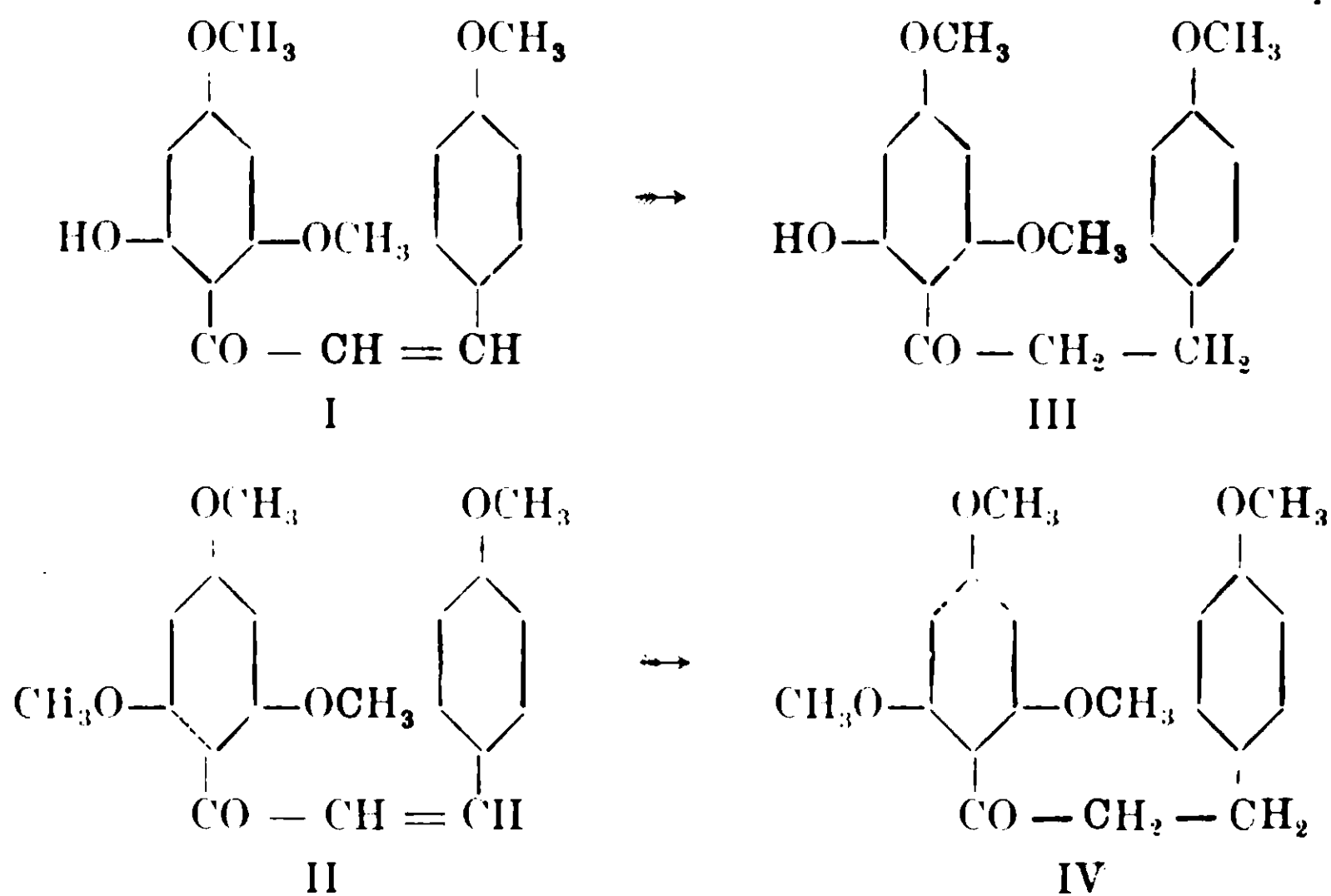
$CO — CH = CH$ → $CO — CH_2 — CH_2$

I III

OCH_3 OCH_3 → OCH_3 OCH_3

$CH_3O—$ $—OCH_3$ → $CH_3O—$ $—OCH_3$

$CO — CH = CH$ → $CO — CH_2 — CH_2$

II IV

L'etere trimetilico che ho ottenuto è in laminette bianche, fusibili a 110-111°, e l'etere tetrametilico è uno sciroppo denso che in nessun modo ho potuto ottenere allo stato solido e far cristallizzare.

Veramente, erano stati descritti da Ciamician e Silber [2] un etere

[1] Bargellini e Finkelstein, Gazz. chim. ital., *42* (2) 417 (1912); Bargellini e Martegiani, Gazz. chim. ital., *42* (2) 427 (1912); Bargellini e Monti, Gazz. chim. ital., *44* (2) 25 (1914).

[2] Ciamician e Silber, B. *28*, 1393 (1895); Gazz. chim. ital., 25 (2) 322 (1895).

trimetilico della floretina in pagliette fusibili a 152° e un etere tetrametilico in laminette gialle fusibili a 58°, ambedue ottenuti per azione dello ioduro di metile e potassa sulla floretina disciolta in alcool metilico.

In queste condizioni però, com'è noto, nella floroglucina e nei suoi derivati non si ha metilazione agli atomi di ossigeno, ma invece al carbonio dell'anello: perciò dalla floretina si formano composti metilati al carbonio, come fecero giustamente notare Ciamician e Silber. L'etere trimetilico, fusibile a 152°, non contiene ossimetili; l'etere tetrametilico, fusibile a 58°, ne contiene uno solo.

Per questo non deve fare meraviglia se gli eteri che io ho ottenuti sono differenti da quelli di Ciamician e Silber. I calconi dai quali mi sono partito, sono senza dubbio composti metilati all'ossigeno (contenenti cioè 3 o 4 gruppi ossimetilici); e, d'altra parte, nei numerosi casi di riduzione di calconi a idrocalconi che io ho eseguiti, in presenza di nero di platino o di palladio, mai ho potuto constatare cambiamenti di posto di gruppi metilici dall'ossigeno al carbonio dell'anello. Inoltre, siccome la formula della floretina è ormai sicuramente stabilita come quella di un 4-2'-4'-6'-tetraossi-idrocalcone, credo che i due eteri da me ottenuti siano i veri eteri tri- e tetra-metilico della floretina (coi gruppi metilici all'ossigeno).

Dopo aver eseguito, con poco frutto, alcuni tentativi per eterificare la floretina con solfato dimetilico (sembra che si formi il prodotto bianco cristallino fusibile fra 115 e 125°, ricordato da Ciamician e Silber), mi preparavo a sottoporre la naringenina e la floretina alla metilazione col diazometano, quando ho letto nel Chem. Zentralblatt il riassunto di una Nota di H. H. Franck [1], nella quale viene descritta la trasformazione della naringenina in floretina con idrogeno in presenza di cloruro di palladio.

Perciò pubblico senz'altro le esperienze che finora ho eseguite, le quali, se con quelle del Franck hanno a comune lo scopo della preparazione sintetica della floretina e anche, fino a un certo punto, il metodo di riduzione messo in opera, sono però condotte in modo diverso: per me rappresentano la fine delle esperienze che ho fatte, con le quali sono arrivato a dare un metodo generale di preparazione degli idrocalconi dai calconi.

[1] Franck. C. B., 1914 (2 2̄3.

Non ho però abbandonato l'idea di eterificare con diazometano la naringenina e la floretina per vedere se gli eteri metilici, che si otterranno in questo modo, sono identici ai composti che in questa Nota descrivo.

PARTE SPERIMENTALE.

2'-ossi-4-4'-6'-trimetossi-calcone (formula I). Fu preparato, come indicarono von Kostanecki e Tambor [1] aggiungendo 10 gr. di NaOH al 50 % ad una soluzione di 5 gr. di floracetofenon-dimetiletere e 3 gr. di aldeide anisica in 50 cc. di alcool. Lasciando stare in un luogo caldo per circa 24 ore, il liquido si rapprende in una massa solida gialla che si decompone infine con acido cloridrico diluito. Cristallizza dall'alcool in aghetti gialli fusibili a 113°.

2'-ossi-4-4'-6'-trimetossi-idrocalcone (formula III). Si scioglie il calcone nell'alcool e si agita la soluzione, contenente sospeso un po' di nero di palladio, in un'atmosfera di idrogeno sotto leggera pressione. Gr. 2 di calcone assorbirono in breve tempo cc. 150 di idrogeno (calcolato per 2 at. di idrogeno: cc. 140). Si filtra la soluzione che è divenuta incolora, e si fa distillare una parte dell'alcool. Dal liquido concentrato, si deposita per raffreddamento il prodotto della reazione bianco cristallino. Cristallizzato di nuovo dall'alcool caldo, si ha in laminette bianche fusibili a 110-111°.

Sostanza gr. 0,2177: CO_2 gr. 0,5468; H_2O gr. 0,1280.

Donde %	Trovato	C	68,50	H	6,58
$C_{18}H_{20}O_5$	Calcolato	C	68,35	H	6,33

In soluzione alcoolica dà, con cloruro ferrico, una colorazione rosso-bruna.

4-2'-4'-6'-tetrametossi-calcone (formula II). Si forma aggiungendo 15 cc. di una soluzione di NaOH, al 50 %, ad una soluzione alcoolica di gr. 3,5 di aldeide anisica e 5 gr. di 2-4-6-trimetossi-acetofenone (preparato dall'etere trimetilico della floroglucina). Il liquido si intorbida e, dopo poco tempo, si deposita il prodotto della reazione cristallino. Si riprende con acido cloridrico diluito; si filtra e si fa cristallizzare dall'alcool per aggiunta di acqua. Si deposita in scagliette di color giallo chiaro. Fonde a 119-121°.

[1] von Kostanecki e Tambor. B., 37, 792 (1904).

Sostanza gr. 0,2635: CO_2 gr. 0,6729; H_2O gr. 0,1433.

Donde °/₀ Trovato C 69,64 H 6,09

$C_{19}H_{20}O_5$ Calcolato C 69,51 H 6,09

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-aranciata.

4-2'-4'-6'-tetrametossi-idrocalcone (formula IV). Si ottiene sciogliendo il calcone nell'alcool e agitando la soluzione, che contiene sospeso un po' di nero di palladio, in un'atmosfera di idrogeno sotto leggera pressione. In un quarto d'ora, 3 gr. di calcone assorbirono 210 cc. di idrogeno (calcolato per 2 at. di idrogeno: cc. 201). Si filtra la soluzione scolorata e si fa distillare l'alcool.

Rimane un residuo oleoso scolorato che non si solidifica neppure lasciandolo stare tre o quattro mesi in un essiccatore nel vuoto. Analizzai il prodotto greggio della reazione.

Sostanza gr. 0,3215: CO_2 gr. 0,8172; H_2O gr. 0,2015.

Donde °/₀ Trovato C 69,32 H 6,96

$C_{19}H_{22}O_5$ Calcolato C 69,09 H 6,66

Si scioglie facilmente nei comuni solventi organici: da nessuno però, neppure dall'etere di petrolio, ho potuto ottenerlo cristallizzato.

Cercai di saponificare i gruppi metossilici di questo tetrametossi-idrocalcone per avere il tetraossi-idrocalcone corrispondente e vedere se fosse identico alla floretina; ma eseguendo la saponificazione con acido iodidrico oppure con acido bromidrico [in soluzione acetica col metodo di Stoermer] [1], non ho mai ottenuto l'idrocalcone desiderato, ma bensì i suoi prodotti di decomposizione.

Per riscaldamento con acido iodidrico, si forma una piccola quantità di una sostanza rossa insolubile nell'acqua: dalle acque di lavaggio, per estrazione con etere, si può ricavare il prodotto principale della reazione che è acido p-ossi-idrocinnamico, il quale cristallizza dall'acqua bollente in aghi bianchi fusibili a 128°.

Riscaldando il tetrametossi-idrocalcone con acido bromidrico, si forma una mescolanza di diversi prodotti: potei separare prima una sostanza polverosa, di colore rosso vivo, insolubile nell'acqua e nel benzolo, che fonde, decomponendosi, verso 260°; isolai poi una certa quantità di acido p-metossi-idrocinnamico che dall'acqua bollente si deposita in cristallini bianchi fusibili a 101-102°.

(1) Stoermer, B., *41*, 321 (1908).

Potei isolare anche una piccola quantità di una sostanza che cristallizza dall'acqua in foglie colorate un po' in giallo, fusibili a 208-210°, come la floroglucina. Con cloruro ferrico da colorazione bleu violetta: colora in rosso un pezzetto di legno di pino bagnato di acido cloridrico, come fa la floroglucina.

Il 4-2'-4'-6'-tetrametossi-idrocalcone si decompone dunque, per azione degli acidi iodidrico o bromidrico, in maniera analoga a quella con cui la floretina si scinde per azione degli alcali.

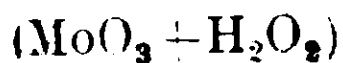
Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Studi crioscopici sui complessi organici dell'acido permolibdico.

Nota II di A. MAZZUCCHELLI e C. RANUCCI.

La presente nota si riconnette direttamente a una precedente, [1] dove erano studiati i complessi di alcuni acidi organici coll'acido molibdico, e alla quale rimandiamo per quanto riguarda lo scopo generale del lavoro, e la tecnica seguita.

Passando ai miscugli di acidi organici con acido ozomolibdico

$$(MoO_3 + H_2O_2)$$

è da osservare anzitutto che le misure crioscopiche eseguite su di essi si prestano a conclusioni assai meno sicure che nel caso dell'acido molibdico ordinario, perchè, avendosi qui in soluzione tre componenti invece di due, il problema è assai più indeterminato, alle altre cause di variabilità aggiungendosi la presenza dell'acqua ossigenata, che può liberarsi per idrolisi dall'acido monozomolibdico, restando allo stato libero, od anche combinandosi con altre porzioni di esso per dare l'acido biozomolibdico ($MoO_3+2H_2O_2$).

Si è giudicato anzitutto utile esaminare crioscopicamente l'azione di quantità crescenti di acqua ossigenata su l'acido molibdico: determinazioni in proposito erano già state fatte in una nota precedente, [2] ma ora si sono ripetute a concentrazione maggiore.

A 34,88 cc. ac. molibdico 0,3667 N. contenenti cioè 6,40 moli di

[1] Gazz. Chim. it. 44. 2, 1914, (116-148).
[2] Gaz. chim., 40. 2, 1910. (67).

MoO_3, si aggiunsero i seguenti cc. di acqua ossigenata 2,506 N (quantità totale) corrispondenti quindi a Mp moli ponderali della stessa (1).

TABELLA I

cc. aggiunti	Mp	Δt	Mc	$\frac{Mp}{6,40}$	$\frac{Mc}{6,40} = i$
—	—	0,064	1,21	—	0,183
4,08	5,11	0,091	1,91	0,8	0,295
5,10	6,39	0,119	2,58	1,0	0,396
6,12	7,68	0.152	3,36	1,2	0,520
7.65	9,59	0,214	4,92	1,5	0,762
8,67	10,86	0,256	6,03	1,7	0,934
10,20	12,78	0,310	7.56	2,0	1,18
11,73	14,70	0,375	9.45	2,3	1,47

I risultati concordano bene con quelli ottenuti altre volte: là infatti, dove si operò a diluizione maggiore, si trovò pei seguenti valori R del rapporto H_2O_2 : MoO_3, a cui corrisponde qui il quoziente $\frac{Mp}{6,40}$, i corrispondenti valori di *i*:

R	i
0,87	0,37
1,05	0,42
1,49	0,78
1,93	1,14
2.24	1,51
2,67	1,99

Sui miscugli di acido ozomolibdico con *acido tartarico* non si sono eseguite determinazioni che valga la pena di riportare, perchè da una parte il loro comportamento generale è già bene posto in chiaro dai risultati delle misure polarimetriche (2), e se dall'altra rimangono ancora alcune incertezze non c'è molto da sperare che esse possano essere levate di mezzo con un metodo relativamente grossolano come il crioscopico.

(1) Le misure furono eseguite recentemente. A. M.

(2) Gazz. chim., 43, 2, 1913 (52-57).

Le esperienze fatte con acido *ozomolibdico* + *malico* sono riportate nelle tabelle seguenti.

A 29,76 cc. ac. molibdico 0,4342N+0,6 cc. Perhydrol 20N, contenenti dunque 6,46MoO_3 + 6H_2O_2, si aggiunsero i seguenti cc. di ac. malico 0,4011N, corrispondenti a Mp moli di questo acido.

cc. aggiunti	Mp	Δt	Mc
—	—	0,108	1,77
4,98	0,998	0,141	2,69
9,96	1,996	0,165	3,60
14,94	2,994	0,195	4,77

A 25,62 cc. ac. molibdico 0,3667N+11.13 cc. H_2O_2 0,844N, contenenti dunque 4,70 moli di (MoO_3+H_2O_2) si aggiunsero i seguenti cc. di ac. malico 1,044N. corrispondenti a Mp moli ponderali (1).

TABELLA III.

cc. aggiunti	Mp	Δt	Mc
—	—	0,088	1,75
3,00	1,57	0,151	3 24
4,50	2,35	0,181	4,03
6,00	3,13	0,213	4,92
7,50	3,91	0,240	5,73
9,1	4,74	0,269	6,66

In ambedue le serie l'aumento di moli crioscopiche determinato dall'aggiunta di ac. malico al molibdico è quasi esattamente proporzionale alla quantità del primo, le moli crioscopiche *m* essendo espresse, con discreta approssimazione, dalle due formule lineari: m=1,71+0,93n (ove n le moli di ac. malico) pel primo caso e m=1,52+1,068n pel secondo. Concordanza perfetta non c'è, nè ci può essere per le solite ragioni, ma le differenze sono così piccole, specie pel secondo miscuglio, che non vale la pena di discuterne più a fondo la causa (che potrebbe essere sia una variazione della ionizzazione, sia una

(1) Misure eseguite recentemente A. M.

variabile liberazione di aq. ossigenata per idrolisi) e possiamo quindi concludere, da questa assenza di punti singolari, che in qualsiasi proporzione ha sempre luogo la stesso fenomeno, e cioè addizione di acidi ozomolibdico e malico, molecola a molecola, con formazione del complesso $C_4H_6O_5$, MoO_3, H_2O_2. Sulla sua complessità molecolare ci dà indicazioni l'ultimo miscuglio della tabella III, o piuttosto quello, interpolato, $4{,}70\ C_4H_6O_5 + 4{,}70\ MoO_4$, pel quale si calcola un numero di moli crioscopiche di 6,54 e quindi un i di 1,39. Questo risultato può interpretarsi solo ammettendo che l'acido ozomolibdomalico sia a peso molecolare semplice, e che abbia prodotto per ionizzazione 0,39 atomi di H per ogni molecola di acido (o un po' meno se la idrolisi, con liberazione di H_2O_2 dal peracido, non è trascurabile).

Anche in questo caso ho voluto controllare i risultati delle misure crioscopiche con misure di conducibilità, che sono quà sotto riportate [1]. La composizione (1ª colonna) è espressa in gr.-formule per litro. La conducibilità « molecolare » Λ (ultima colonna) è riferita alla gr.-formola.

TABELLA IV.

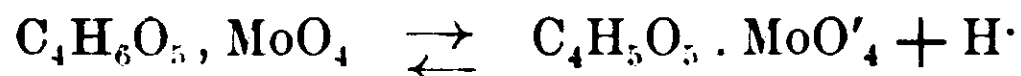
Composizione	t	K	Λ a 25°
$0{,}1525(MoO_3,H_2O_2)$	25°,8	0,00957	62,2
$0{,}0549(2C_4H_6O_5,MoO_3,H_2O_2)$	25°,3	0,01171	212,8
$0{,}1048(C_4H_6O_5,MoO_8.H_2O_2)$	25°,3	0,01976	188,0
$0{,}0691(C_4H_6O_5,2MoO_3,2H_2O_2)$	25°,1	0,01578	228,0

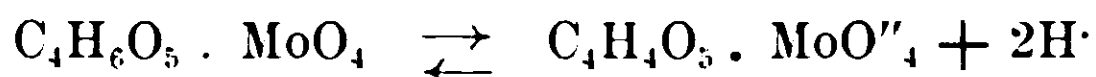
Una prima conclusione che si deduce da questi numeri è che l'acido ozomolibdico mostra una conducibilità minore dell'acido molibdico, è cioè meno ionizzato. Il risultato è di un certo interesse, perchè se ne conclude che l'i relativamente elevato dell'acido ozomolibdico (v. Tabella 1) deve essere dovuto in gran parte alla presenza dell'acqua ossigenata libera che se ne separa per idrolisi. L'acido ozomolibdico è perciò meno stabile in soluzione acquosa di quel che potrebbe arguirsi dalle esperienze di ripartizione del Brode, e dalle misure termochimiche del Pissarjewsky [2]. Si conferma così

[1] Le misure furono eseguite recentemente.
[2] Z. phys. Ch., 37, (300-302).

quanto sopra si era accennato sulla difficoltà di interpretare in modo univoco i risultati crioscopici di questi peracidi.

Per quanto concerne l'acido ozomolibdomalico, se si suppone, come appare verosimile, che sia ionizzato secondo lo schema

$$C_4H_6O_5, MoO_4 \rightleftarrows C_4H_5O_5 . MoO'_4 + H^{\cdot}$$

e si attribuisce all'anione una mobilità di 32, essendo 340 quella dell'H-jone, se ne deduce un α di circa 50 %, e quindi un i = 1,50 che non è in troppo disaccordo con quello della crioscopia. Del resto se la ionizzazione avesse luogo, per un certo ammontare, anche secondo lo schema

$$C_4H_6O_5 . MoO_4 \rightleftarrows C_4H_4O_5 . MoO''_4 + 2H^{\cdot}$$

poichè l'anione bivalente dovrebbe avere una mobilità maggiore se ne dedurrebbe una ionizzazione minore, e l'accordo coi dati crioscopici migliorerebbe.

Le misure sul miscuglio $C_4H_6O_5 + 2MoO_4$ sono state fatte per risolvere la questione, se esista un acido complesso di questa formula analogo a quello, abbastanza stabile, che si forma coll'acido molibdico ordinario. I risultati crioscopici, come si è visto, col loro andamento lineare, non forniscono ragioni speciali per ammetterla, pur non permettendo di escluderla categoricamente. Lo stesso può dirsi per i dati elettrolitici: la conducibilità del miscuglio, difatti, riferita alla molecola $C_4H_6O_5$, è 228, mentre per un miscuglio $C_4H_6O_5$, $MoO_4 + MoO_4$ si calcola, addittivamente, 188 + 62 = 250, e poichè la differenza può spiegarsi senza difficoltà con una retrocessione della ionizzazione non vi è ragione di modificare la prima conclusione.

Le misure sul miscuglio $2C_4H_6O_5 + MoO_4$ servono a confermare indirettamente la esistenza dell'acido $C_4H_6O_5$, MoO_4 e a stabilire, al tempo stesso, quella dell'acido $(MoO_4, 2C_4H_5O_5)H_2$ analogo all'altro $(MoO_3, C_4H_5O_5)H_2$ noto fin dagli studi di Itzig. Le conducibilità dei miscugli corrispondenti non possono infatti dedursi addittivamente l'una dall'altra, perchè, considerando il miscuglio $C_4H_6O_5$, MoO_4 come composto di $\frac{1}{2}(2C_4H_6O_5$, $MoO_4 + MoO_4)$ si avrebbe una conducibilità di 133, di fronte a 188 trovato, e considerando viceversa il miscuglio $2C_4H_6O_5$, MoO_4 come composto di $C_4H_6O_5$, $MoO_4 + C_4H_6O_5$ si avrebbe una conducibilità di 210 (o più probabilmente assai meno, per la retrocessa ionizzazione dell'acido malico) di fronte a 213 tro-

vato; è affatto poi da escludere che gli uni e gli altri siano semplici miscugli di $nC_4H_6O_5 + MoO_4$, perchè dovrebbero mostrare una conducibilità assai minore.

Sui miscugli di *acido ozomolibdico e malati alcalini* si fecero le seguenti determinazioni.

A 29,76 cc. di ac. molibdieo 0,4343 N + 0,6 cc. perhydrol 20 N, contenenti dunque 6,46 MoO_3 + 6,0 H_2O_2 si aggiunsero i seguenti cc. di malato lipotassico 1,473 N, equivalenti a Mp moli ponderali.

TABELLA V.

cc aggiunti	Mp	Δt	Mc
—	—	0,110	1,80
2,7	1,99	0,188	3,36
5,4	3,98	0,368	7.12
8,1	5.97	0,543	11,30

Un miscuglio $Na_2C_4H_4O_5 + 2MoO_3$, H_2O_2, che inizialmente era 0,503 molare rispetto al malico, fu esaminato sotto le seguenti concentrazioni Mp; al solito, Me sono le concentrazioni crioscopiche, ed i è il quoziente $\frac{Mc}{Mp}$ (1).

TABELLA VI.

Mp	Δt	Mc	i
0.503	1,631	0,882	1.75
0,251	0,898	0.485	1,93
0,126	0,509	0,275	2.18

I numeri non si prestano ad interpretazioni semplici. Se ammettiamo che possa formarsi il sale $Na_2C_4H_4O_5$, MoO_4, corrispondente all'acido libero di cui si è sopra constatata la esistenza, si calcola per esso, mediante estrapolazione dell'ultimo miscuglio nella tab. V, un *i* di circa $\frac{12,4}{6,46} = 1,92$, valore dal quale, tenendo conto della

(1) Misura eseguita recentemente. A. M.

ionizzazione, si dedurrebbe un peso molecolare semplice, o almeno poco polimerizzato. Ma se con questo *i* si vuole ricalcolare i numeri di moli crioscopiche dei miscugli più poveri di malato potassico, ammettendo che in essi tutto l'eccesso di acido ozomolibdico esista allo stato libero, si hanno valori notevolmente superiori ai trovati, e la discordanza non può ridursi altro che di poco se pur si voglia ammettere ohe per azione dell'acido ozomolibdico si formi una certa quantità di acido ozomolibdomalico libero, che ha un *i* un po' minore: l'acido ozomolibdico è infatti debole, e quindi poca efficacia può avere a tale riguardo. Non resta dunque altro che concludere che in detti miscugli avvengono altri fenomeni secondari la cui interpretazione ci sfugge.

A schiarire un po' meglio questi punti si è fatto recentemente le determinazioni riportate nella tabella VI. Il miscuglio fu preparato unendo successivamente alla soluzione di molibdato sodico Kahlbaum l'acido molibdico giallo, l'acido malico titolato e infine il perhydrol. I risultati sono direttamente paragonabili con quelli avuti recentemente col bimolibdomalato sodico alle stesse concentrazioni [1], e vediamo che per la soluzione concentrata i loro *i* sono praticamente uguali; questo indurrebbe a credere che esista pure un bi-ozomolibdomalato sodico. Peraltro si vede che col crescere della diluizione l'*i* della soluzione perossidata aumenta assai più rapidamente che nel caso del molibdosale ordinario, ciò che non dovrebbe aver luogo se si trattasse di due sali alcalini di uguale costituzione. La ipotesi più verosimile è che per aggiunta di acqua ossigenata alla soluzione del bimolibdosale si formi effettivamente questo bi-ozosale, ma che esso poi si idrolizzi rapidamente.

Questa ipotesi della formazione iniziale di un composto poco stabile, che in seguito si demolisce, è poi assai appoggiata dal comportamento delle soluzioni in questione, che poco tempo dopo la loro preparazione si alterano coagulandosi. Difatti la soluzione iniziale che fu preparata non molto prima di iniziare le misure crioscopiche, dopo circa un'ora e mezzo era divenuta di consistenza oleosa, come l'acido solforico. Per diluizione al volume doppio ritornò fluida, ma la nuova soluzione era già opalescente al termine delle misure. Per ulteriore diluizione a volume doppio tornò limpida, e tale si man-

[1] V. Gazz. chim. 44, 2, 1914 (134).

tenne per tutto il giorno. Il giorno seguente, il resto della prima soluzione si era trasformato in massa semifluida per formazione di un precipitato voluminoso giallo vivo, nella seconda si era pure formato questo precipitato, ma in quantità minore, mentre la terza si era trasformata in una gelatina trasparente. che poi si contrasse con emissione di un liquido acquoso. Sarebbe stata interessante l'analisi e la crioscopia di ciò che era rimasto disciolto nelle due prime soluzioni, ma fu impossibile filtrarle, anche alla pompa. Stando lì qualche giorno, i tre preparati si scolorarono e tornarono limpidi, per decomposizione catalitica dell'acqua ossigenata [1].

Tutto questo, come si vede, accenna chiaramente alla presenza di una sostanza colloide, e poichè l'acido ozomolibdico gode appunto di tali proprietà, e in grado assai più spiccato che non l'acido molibdico, sembra assai plausibile la conclusione che nella soluzione mista si formi dopo poco tempo monoozomolibdomalato sodico e acido ozomolibdico libero. I risultati crioscopici, per tal modo, ci rappresentano solo lo stato in cui, per il momento, si trova la soluzione in via di trasformazione.

Sui miscugli di acido *ozomolibdico e chinico* si fecero le determinazioni seguenti.

A cc. 29,76 di ac. molibdico 0,3615 N + 0,6 cc. perhydrol 20 N, contenenti cioè 5,38 MoO_3 + 6 H_2O_2 si aggiunsero i seguenti cc. di ac. chinico 0,4465 N, corrispondenti a Mp moli.

TABELLA VII.

cc. aggiunti	Mp	Δt	Mc
—	—	0,133	2,13
3	1,34	0,177	3,26
6	2,67	0,221	4,24
9	4,01	0.281	5,97

[1] Una soluzione di acido ozomolibdico, sia puro, sia addizionato di ac. solforico o cloridrico, si mantiene invece senza riduzione per parecchi giorni. In questo caso la decomposizione è stata evidentemente accelerata dalla presenza del malato, che, addizionando l'acido molibdico libero, facilita la idrolisi dell'acido ozomolibdico: e ciò conferma la stabilità dei bimolibdomalati alcalini, che già risultava dalle misure polarimetriche di Itzig.

Ad uguale miscuglio si aggiunsero i seguenti cc. dello stesso ac. chinico.

TABELLA VIII.

cc. aggiunti	Mp	Δt	Mc
—	—	0,132	2,11
12,2	5,44	0,321	7,38
16,2	7,23	0,370	9,31

Il solo esame dei numeri delle due tabelle precedenti non dice molto: fra la quantità di acido chinico aggiunto, e l'aumento di moli crioscopiche esiste una proporzionalità, ma assai grossolana, e perciò non tale da indicare senz'altro la natura dei fenomeni che avvengono nella soluzione. Per trarne qualche conclusione occorre, al contrario, partire da qualche ipotesi sugli equilibri che vi si possono stabilire.

L'ammissiene più ovvia è che l'acido chinico formi coll'ozomolibdico quell'acido complesso $2C_7H_{12}O_6$, MoO_3, H_2O_2 la cui esistenza ci è già apparsa probabile dagli studi polarimetrici [1], e se ammettiamo per l'acido ozomolibdico che resta corrispondentemente non combinato (insieme a un piccolo eccesso di acqua ossigenata, che darà biozomolibdico) gli *i* che risultano, volta per volta, dalle misure recenti, si deduce, in base a calcoli che è superfluo riportare per esteso, che nei miscugli più ricchi di acido chinico (quelli della tabella VIII, e l'ultimo della tabella VII) esso acido complesso mostra un *i* variabile fra 2,13 e 2,26: invece nei miscugli più poveri (i primi due della tabella VII) se ne dedurrebbe un *i* notevolmente più basso, fra 1,54 e 1,70, anomalia di cui qui, come nel caso dell'ozomolibdomalato potassico, (v. pag. 432) non possiamo indicare la ragione, non la si potendo fare esclusivamente dipendere da retrocessione dell'ionizzazione per opera dell'acido ozomolibdico libero quivi presente in discreto eccesso.

L'ammissione di un secondo acido, cioè $C_7H_{12}O_6$, MoO_4, là dove le proporzioni lo consentono, non farebbe scomparire queste anomalie, poichè anche per esso risulterebbe un *i* troppo basso nelle prime soluzioni, onde non c'è ragione di ammetterne la esistenza, tanto più

(1) Gazz. chim., 43, 2, 1913, (58).

che le recenti misure crioscopiche e polarimetriche rendono assai poco verosimile anche l'esistenza dell'analogo derivato dell'acido moliodico, $C_7H_{12}O_6$, MoO_3 [1].

Per schiarire ulteriormente questi rapporti si sono fatte recentemente alcune misure di conducibilità su questi miscugli, ed eccone i risultati, nella forma solita.

TABELLA IX.

Composizione	t	K	Λ a 25°
0,1371 ($C_7H_{12}O_6$, MoO_3, H_2O_2)	25°,9	0,01798	129,8
0,1248 ($2C_7H_{12}O_6$, MoO_3, H_2O_2)	25°,9	0,02203	175

Le conclusioni che se ne possono trarre confermano quelle già dedotte dai dati crioscopici. Risulta infatti:

I. Che in soluzione esistono sicuramente acidi complessi, più ionizzati degli acidi semplici, perchè se esistessero solo questi allo stato separato se ne potrebbe tutt'al più attendere una conducibilità (calcolata addittivamente, per mezzo della conducibilità dell'ac. ozomolibdico misurato a pag. 429) di $13 + 62 = 75$ pel primo miscuglio, e di $26 + 62 = 88$ pel secondo, mentre ben maggiori sono i valori sperimentali.

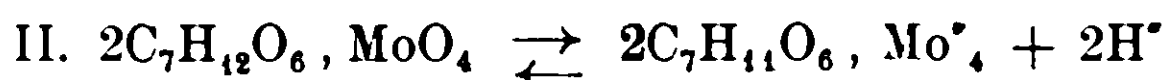
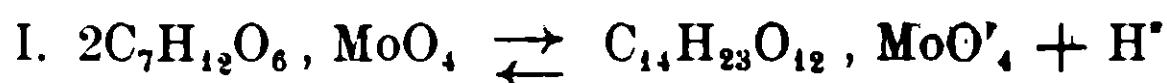
II. Che, dei due complessi ammissibili, $2C_7H_{12}O_6$, MoO_4 e $C_7H_{12}O_6$, MoO_4, è accertata la esistenza del primo, perchè, se si volesse ammettere che esistesse solo il secondo, pel miscuglio corrispondente alla composizione del primo ci si potrebbe attendere a più una conducibità di $130 + 12 = 142$ di fronte alla 175 trovata.

III. È invece dubbia la esistenza del secondo complesso, poichè la conducibilità della sua soluzione è solo di poco diversa da quella che può calcolarsi addittivamente da $2C_7H_{12}O_6$, $MoO_4 = 175$ e da $MoO_4 = 62$, (cioè $\frac{175 + 62}{2} = 118$); solo, ma discutibile argomento a favore del complesso essendo quello, che la conducibilità trovata (130) è un po' superiore al calcolato, mentre per miscugli di acidi che non reagiscono tra loro ha luogo per lo più l'opposto.

[1] Gazz. chim., 44, 2, 1914 (143).

Se anche in questo caso vogliamo dedurre dalla conducibilità il grado di dissociazione, come si è fatto in altri casi, a seconda che ammettiamo una ionizzazione secondo lo schema I o secondo il II:

$$\text{I. } 2C_7H_{12}O_6, MoO_4 \rightleftarrows C_{14}H_{23}O_{12}, MoO'_4 + H^{\cdot}$$

$$\text{II. } 2C_7H_{12}O_6, MoO_4 \rightleftarrows 2C_7H_{11}O_6, Mo^{\cdot}_4 + 2H^{\cdot}$$

possiamo attribuire, per criteri di analogia, all'anione una mobilità equivalente di 22 o di 40 rispettivamente, e conservando per quella dell'idrogeno il solito valore di 340 (a 25°), deduciamo per il grado di ionizzazione α e per l'i i valori rispettivi:

$$\text{I.}: \alpha = \frac{175}{362} = 48{,}3\ \%,\ i = 1{,}48$$

$$\text{II.}: \alpha = \frac{175}{760} = 23{,}1\ \%,\ i = 1{,}46$$

la cui media, cioè 1,47, dovrebbe rappresentare con buona approssimazione l'i elettrolitico. Come si vede, esso differisce notevolmente da quello crioscopico (circa 2 2), ma è il caso di ricordare che una simile differenza fra i due i, e anzi per un ammontare quasi uguale, si è riscontrata anche nel caso del corrispondente acido molibdochinico, $2C_7H_{12}O_6, MoO_3$. Questo non spiega ancora l'anomalia, è vero, ma almeno mostra che si tratta di un comportamento generale di questo tipo di composti.

Concludendo, è da porre in rilievo che gli i di questi derivati dell'acido ozomolibdico sono tutti inferiori a quelli corrispondenti dell'acido molibdico: l'entrata del gruppo — O — O — fa diminuire cioè la ionizzazione degli acidi.

Riassunto.

I. Nella presente nota si sono determinati i punti di congelamento dei miscugli di acido molibdico con acqua ossigenata. Si è inoltre esaminato il comportamento crioscopico e la conducibilità dei miscugli di acido ozomolibdico con vari acidi organici, giungendo alle seguenti conclusioni:

II. L'acido malico forma coll'ozomolibdico i complessi $C_4H_6O_5, MoO_4$ e $2C_4H_6O_5, MoO_4$: non si hanno ragioni speciali per ammettere la esistenza del complesso $C_4H_6O_5, 2MoO_4$, analogo al derivato dell'acido molibdico $C_4H_6O_5, 2MoO_3$. Per azione di acqua ossigenata sul sale sodico di questo ultimo sembra che si formi da principio

un prodotto instabile di addizione, che rapidamente si idrolizza con formazione di acido ozomolibdico colloide.

III. L'acido chinico forma coll'acido ozomolibdico il complesso $2C_7H_{12}O_6 , MoO_4$. Fra l'*i* crioscopico e l'elettrolitico di questo si hanno divergenze, che corrispondono a simili divergenze constatate, nella prima nota, pel complesso $2C_7H_{12}O_6 , MoO_3$.

Roma — Istituto chimico della R. Università.

Sulla ricerca tossicologica della Segale Cornuta.

Nota di F. MARINO-ZUCO e C. DUCCINI.

Tra le varie ricerche chimico-tossicologiche merita speciale considerazione quella della Segale Cornuta, per la importanza che in certi casi può assumere il riconoscimento di questa droga.

Esaminando accuratamente la letteratura relativa a questo argomento, ci possiamo subito convincere che le poche e contraddittorie notizie che si possono raccogliere, specialmente riguardo al procedimento analitico da seguire per isolare dai visceri i principi attivi della Segale Cornuta, non permettono neppure di tentare una ricerca così delicata.

Perciò ci siamo proposti di studiare la questione, ponendoci nel miglior modo possibile nelle stesse condizioni della vera e propria ricerca tossicologica, per giungere a stabilire un procedimento analitico, che permetta di estrarre, ad un sufficente grado di purezza, alcune sostanze contenute nella Segale Cornuta, le quali, per la sensibilità delle loro reazioni, possano facilmente venire identificate. Stabilito il metodo abbiamo procurato di determinare anche quale sia la quantità minima di Segale Cornuta, svelabile con l'aiuto di esso, anche nel caso praticamente più sfavorevole, cioè allorquando la raccolta dei reperti sia avvenuta alquanto tempo dopo il seppellimento della vittima.

I risultati ottenuti sono appunto riassunti nella presente nota.

Le principali ragioni per le quali su questo argomento si trovano, sia nella letteratura, sia nei trattati di tossicologia, notizie scarse e non sempre concordanti, risiedono specialmente nei fatti seguenti:

In primo luogo, perchè sui molti e svariati componenti di questa droga è ancora aperta la discussione, nonostante che dal 1875 ad oggi numerose ricerche siano state eseguite su di essi: infatti nella Segale Cornuta sono stati riscontrati solfati e fosfati di ferro, di calcio, di magnesio, di potassio, di sodio, sostanze grasse, ergosterina, clavicepstina, scleromucina, micosio, colina, leucina, clavina, vernina, acido staceiinico, acido ergotinico, acido sclerotico, cinque materie coloranti chiamate da Dragendorff e Podwissotzki [1] scleroxantina, sclerocristallina, scleroiodina, sclerofucsina e scleroeritrina, la più importante fra tutte, la quale presenta colorazioni diverse a seconda dei solventi nei quali si scioglie e le cui soluzioni sono capaci di dare degli spettri d'assorbimento assai caratteristici; alcuni alcaloidi isolati da vari AA. come l'ergotinina amorfa e l'ergotinina cristallizzata di Tanret [2], la cornutina di Kobert [3] la picrosclerotina di Dragendorff [4], la ergotossina di Barger e Carr [5], l'ergotioneina di Tanret [6], quantunque Keller [7] opini, e giustamente secondo noi, che la picrosclerotina, la cornutina e la ergotinina siano identiche, poichè tutte danno la stessa reazione con acido solforico e cloruro ferrico (reazione di Keller) e che le differenze riscontrate dai vari AA. derivino da alterazioni parziali di esse; secondariamente, perchè la composizione della droga, come è stato constatato da tutti i già citati AA., è variabile, specialmente dal punto di vista quantitativo, da anno ad anno e da regione a regione; ed infine, perchè fra tutti i componenti ancora non sappiamo quale sia il vero principio attivo e tossico, poichè Tanret ritiene per tale l'Ergotinina cristallizzata, Dragendorff opina, invece che l'azione della droga sia dovuta non tanto agli alcaloidi quanto alla Scleromucina, sostanza azotata, colloidale, da lui isolata dall'estratto acquoso della Segale Cornuta,

(1) Journ. Pharm. et Chimie, 1876, p. 260; Pharmaceutical Journ., 17 giugno 1876.

(2) Journ. Pharm. et Chimie, 1876, XXIV, p. 265; 1878, XXVII, p. 320; 1878, XXVIII, p. 182.

(3) Kobert: U. die Bestandth., u. Wirkung. d. Mutterkorns, Leipzig 1884.

(4) Journ. Pharm. et Chimie, 1878, XXVII, p. 228; Pharm. Zeitsch. f. Russland, 15 ottobre 1887.

(5) Journ. Pharm. et Chimie, 1906, II, 420; 1907, I, 620.

(6) Journ. Pharm. et Chimie, 1909, XXX, p. 145.

(7) Journ. Pharm. et Chimie, 1894, II, 67 e Pharm. Zeitung, 1894, XXXIX, 361.

mentre Kobert, d'altra parte, potè constatare l'inattività dell'Ergotinina di Tanret e la forte tossicità della sua Cornutina.

Ma la questione fondamentale dal punto di vista chimico-tossicologico è precisamente quella di stabilire quali siano, fra le molte sostanze contenute nella Segale Cornuta, quelle che maggiormente si prestano ad essere estratte dai visceri cadaverici e che possono essere facilmente caratterizzate per le loro proprietà e per le loro reazioni.

Quasi tutti i tossicologi ritengono che l'unica sostanza la quale permetta di riconoscere *in qualche caso* la Segale Cornuta, nei reperti, sia la materia colorante rossa, chiamata Scleroeritrina dal Dragendorff e Podwissosky. Così il Vitali [1] tra le due sostanze contenute nella Segale Cornuta e che posseggono le reazioni più sensibili e più caratteristiche, l'ergotinina di Tanret (identica alla cornutina di Kobert ed alla picrosclerotina di Dragendorff, secondo Keller) e la scleroeritrina, ritiene che solo quest'ultima possa essere isolata facilmente dal pane e dalle farine contenenti questo fungo, ed identificata per mezzo delle sue reazioni cromatiche, osservando, peraltro, che nulla ci autorizza ad affermare che con la stessa facilità possa essere estratta dai visceri nei casi di veneficio, mancando al riguardo le esperienze dirette.

Il Dragendorff [2] pure pone in dubbio se dal contenuto stomacale ed intestinale si possa isolare la scleroeritrina e consiglia, qualora tale estrazione debba esser tentata, di portare a secco le materie sospette dopo averle neutralizzate con magnesia in caso di bisogno, esaurire il residuo polverizzato con alcool ed acido solforico sino ad ottenere un liquido incoloro, evaporare l'alcool, estrarre la materia colorante rossa per mezzo dell'etere ed agitare le soluzioni eteree riunite e concentrate con soluzione satura a freddo di bicarbonato sodico, poichè se questa si colora in rosso violetto, vuol dire che nelle materie sospette era presente Segale Cornuta.

La ricerca dell'alcaloide principale contenuto nella Segale Cornuta, l'ergotinina di Tanret, secondo il Vitali [3], non conduce a risultati sicuri neppure allorchè i materiali in esame siano pane o fa-

(1) D. Vitali, Man. di Chim. Tossicolog., Milano 1893, p. 441 e segg.

(2) Dragendorff, Manuel de Toxicologie (trad. da L. Gautier), Paris 1886, p. 471.

(3) Op. cit., p. 441 e seg.

rine, ed è assolutamente impossibile allorchè debba essere eseguita per le difficoltà maggiori che in questo secondo caso s'incontrano.

Al contrario, il Dupuy [1] ritiene tutto ciò possibile e secondo lui, il metodo migliore di estrazione da seguire sarebbe quello dello Stass.

L'Ogier [2] non crede che l'estrazione dell'Ergotinina dai visceri possa condurre all'accertamento della presenza della Segale Cornuta e la difficoltà principale consisterebbe, secondo questo A., nella grande alterabilità dell'alcaloide.

Lo Schmidt [3], infine, ritiene che il riconoscimento della Segale Cornuta in questioni chimico-legali non possa affatto basarsi sulla ricerca degli alcaloidi in essa contenuti, ma che sia necessario di isolare i frammenti dei fungo dai reperti per mezzo di parecchi lavaggi ed identificarli microscopicamente con frammenti di confronto.

Da quanto è stato sin qui esposto risulta di quale incertezza sia attualmente circondato il problema della ricerca chimico-tossicologica della Segale Cornuta nei visceri, poichè tutti coloro che ne parlano si limitano ad esprimere la loro opinione personale senza convalidaila con i risultati di esperienze dirette espressamente istituite.

Perciò noi ci proponemmo di colmare questa lacuna, ed in seguito ad una serie di tentativi riuscimmo a stabilire un metodo di ricerca. che numerose esperienze hanno dimostrato *sicuro*, e che qui esponiamo.

I criteri fondamentali che ci hanno servito di guida nello stabilire il metodo e nell'eseguire le diverse prove in base ad esso sono stati i seguenti:

1. Estrarre dai visceri la materia colorante rossa e la Ergotinina ad un sufficiente grado di purezza ed identificare la prima mediante le reazioni cromatiche e l'esame spettroscopico delle sue soluzioni eteree, la seconda mediante la sensibilissima reazione del Keller.

2. Stabilire la quantità minima di Segale Cornuta riconoscibile col nostro metodo.

3. Stabilire se, nel caso di esumazione, la più o meno avan-

[1] Dupuy, Alcaloïdes, Paris 1889, t. I, p. 620.

[2] J. Ogier, Traité de Chimie Toxicologique. Paris 1899, p. 671.

[3] Schmidt. Lehrb. d. Pharmaz. Chem., Braunschweig 1911, Bd. II. p. 1838.

zata putrefazione dei visceri, influisce sul riconoscimento della Segale Cornuta nei medesimi.

PARTE SPERIMENTALE

Descrizione del metodo di ricerca. — Poichè generalmente i reperti vengono consegnati al perito chimico immersi nell'alcool, si comincia col filtrare il liquido alcoolico, per separarlo dal sedimento che si trova quasi sempre in fondo ai recipienti.

I filtrati alcoolici si riuniscono, si acidificano con acido tartarico sino a reazione nettamente acida e si distillano a bagno maria per eliminare la maggior parte dell'alcool.

I visceri finamente tagliuzzati e riuniti ai sedimenti rimasti sul filtro nelle precedenti filtrazioni, si pongono in un ampio pallone di vetro munito di refrigerante ascendente, si acidificano con acido tartarico sino a reazione decisamente acida, si ricoprono col doppio del loro peso di alcool purissimo a 95°-96° e si tengono per sei ore consecutive in digestione alla temperatura di 75°.

Con questo trattamento passano in soluzione nell'alcool piccole quantità di sostanze grasse, la materia colorante rossa della Segale Cornuta eventualmente presente, nonchè altre sostanze coloranti estranee e gli alcaloidi sotto forma di tartrati.

Dopo completo raffreddamento si filtra l'estratto alcoolico attraverso una pezza di tela nuova e ripetutamente bollita, procurando di spremere fortemente il residuo solido. Si ripete per due o tre volte questa operazione sinchè l'alcool non si colora più. e gli estratti alcoolici si riuniscono e si riducono a piccolo volume a bagnomaria. L'estratto così ottenuto si riunisce al liquido acquoso-alcoolico, residuo della distillazione dell'alcool sotto cui furono conservati i visceri, e per liberarlo *completamente* dall'alcool ancora presente, non potendo sottoporlo all'ebollizione diretta per non provocare la possibile decomposizione delle sostanze disciolte si distilla nel vuoto a bassa temperatura sino ad ottenere un liquido torbido, rosso bruno, di consistenza sciropposa. Questo si riprende con acqua, si versa accuratamente in un imbuto separatore alquanto capace e si dibatte lungamente e per varie volte con un volume doppio di etere purissimo sino a che questo non si colora più: così resteranno disciolti nell'acqua i tartrati degli alcaloidi eventualmente contenuti nei vi-

sceri, mentre la materia colorante rossa e delle piccole quantità di grasso passeranno in soluzione nell'etere, nei quale sono solubilissimi.

Gli estratti eterei separati dal liquido acquoso si riuniscono, si riducono a piccolo volume distillando la maggior parte dell'etere a bagnomaria alla più bassa temperatura possibile, ed il liquido residuo filtrato, se occorre, si agita fortemente in un estrattore con una piccola quantità di soluzione satura a freddo di bicarbonato sodico. Dopo un lungo riposo lo strato alcalino si separa colorato in rosso giallastro con una leggera sfumatura violetta allorquando sono presenti nei visceri piccole quantità di Segale Cornuta, e con una vera e propria colorazione rosso violetta allorchè questa è presente in grande quantità. Peraltro, a questa reazione cromatica non bisogna dare grande importanza, poichè piccole quantità di sostanze coloranti estranee passando in soluzione nel bicarbonato sodico la rendono poco netta. Si ripete varie volte l'estrazione con bicarbonato e gli estratti alcalini riuniti si acidificano cautamente con acido cloridrico concentrato e si estraggono con etere. I liquidi eterei colorati in giallo aranciato più o meno intenso, pure riuniti e ridotti a piccolo volume si esaminano allo spettroscopio: se in soluzione vi sono anche piccolissime quantità della materia colorante rossa della Segale Cornuta si osserveranno in posizioni ben determinate delle bande di assorbimento caratteristiche, che descriveremo più innanzi. Ma innanzi di esaminare la soluzione eterea spettroscopicamente è bene estrarre da questa la materia colorante un'altra volta con bicarbonato sodico, acidificare, estrarre nuovamente con etere e così via per 5 o 6 volte almeno, onde ottenere una soluzione eterea di materia colorante ad un grado sufficente di purezza.

Il liquido acquoso, acido per acido tartarico, dal quale furono estratte nel modo descritto le sostanze coloranti mediante l'etere, si rende nettamente alcalino con soluzione satura di carbonato sodico, per mettere in libertà gli alcaloidi eventualmente presenti, e si estrae tre o quattro volte con etere purissimo, nel quale si sciolgono: gli estratti eterei, colorati leggermente in giallo, si riuniscono, si concentrano a piccolo volume alla più bassa temperatura possibile e si lava il residuo con poca acqua nella quale l'Ergotinina non è solubile.

A questo punto si procede alla purificazione dell'Ergotinina se-

guendo il metodo proposto da Tanret [1], ossia si dibatte varie volte la soluzione eterea con una soluzione acquosa di acido citrico, onde si formi il citrato di ergotinina, che resta disciolto nel liquido acquoso; poscia si libera da questo l'egotinina mediante aggiunta di carbonato sodico sino a reazione nettamente alcalina, e successiva estrazione con etere.

La soluzione eterea cosi ottenuta evaporata a secco a blando calore fornisce per lo più un piccolo residuo sul quale si effettua la reazione di Keller per riconoscervi la presenza dell'Ergotinina. Ma affinchè mediante la reazione di Keller si possano svelare piccolissime quantità di questo alcaloide bisogna eseguire la reazione nel modo seguente: Il residuo della lenta evaporazione della soluzione eterea si riprende con 2-3 cc. di acido acetico glaciale contenente in soluzione gr. 0,1 % di cloruro ferrico, riscaldando leggermente a bagnomaria; la soluzione acetica, raffreddata ed eventualmente filtrata, si introduce in un tubo da saggi e vi si versa lentamente 2–3 cc, di acido solforico concentrato: alla superficie di separazione dei due liquidi allorchè è presente ergotinina si forma un anello bleu caratteristico e lo strato superiore della soluzione acetica si colora in violetto. Allorquando la reazione di Keller dà risultato negativo occorre sempre assicurarsi se della ergotinina è rimasta nell'etere dal quale fu eseguita l'estrazione mediante l'acido citrico eseguendo sul residuo dell'evaporazione la reazione di Keller.

Generalmente ciò non accade quasi mai, poichè in questa soluzione, da noi accuratamente saggiata in tutte le nostre esperienze, non siamo riusciti a rintracciare che piccolissime quantità di ptomaine con i reattivi del Dragendorff, del Mayer e del Selmi.

Descrizione delle esperienze. — Nelle esperienze da noi eseguite, per metterci più che fosse possibile nelle stesse condizioni di una vera e propria ricerca tossicologica, abbiamo mescolato quantità determinate di Segale Cornuta recente e sottilmente polverizzata (1 gr. 2 gr., 4 gr.) con una certa quantità di carne di bue finamente tagliuzzata (kg. 0,500) in scatole nuove, di ferro stagnato senza coperchio, e, chiuse quest'ultime in una cassetta di legno, le abbiamo poste a mezzo metro sotto terra.

Dopo un certo periodo di tempo (7 giorni, 15 giorni, 1 mese) le

[1] Journ. de Pharm. et Chim., XXVIII, 1878, p. 182.

abbiamo dissotterrate e sulla carne mescolata con le diverse quantità di Segale Cornuta, in stato di più o meno avanzata putrefazione abbiamo eseguito il metodo di ricerca precedentemente descritto.

Per maggior sicurezza dei risultati, la stessa ricerca sistematica è stata eseguita tutte le volte anche sulla Segale impiegata nelle diverse esperienze.

Esperienza I. — Da 1 gr. di Segale Cornuta sottilmente polverizzata furono estratte col nostro metodo la materia colorante e l'Ergotinina. La soluzione eterea acida della prima fu ridotta a 10 cc., posta in una bacinella di quarzo dello spessore di 1 cm. ed osservata allo spettroscopio: mostrò nettamente (vedi fig. 1) le due bande di assorbimento già osservate da Mjoen [1] una delle quali compresa fra le righe D ed E (lunghezza d'onda del mezzo = 538) e l'altra fra le righe E ed F (lunghezza d'onda del mezzo = 499). La fig. 2 mostra lo spettro d'assorbimento della stessa soluzione eterea ridotta a 5 cc., nella quale si notano le due bande precedentemente descritte, nonchè una terza banda, già osservata da Wolf, Hoffmann e Petri [2] compresa fra le righe F e G (lunghezza d'onda del mezzo = 467).

La soluzione eterea dell'Ergotinina evaporata a blando calore fu ripresa col reattivo di Keller (gr. 0,01 di cloruro ferrico in 100 cc. di acido acetico glaciale) e con acido solforico concentrato: mostrò l'anello bleu alla superficie di contatto dei due liquidi e la colorazione violetta nello strato acetico.

Esperienza II. Estrazione della materia colorante rossa e della ergotinina dalla carne (kg. 0,500) contenente 1 gr. di Segale Cornuta, sette giorni dopo l'interramento.

La soluzione eterea della materia colorante venne ridotta successivamente a 10, a 15 ed a 3 cc. ed osservata allo spettroscopio sotto 1 cm. di spessore. Nei primi due casi le due bande (λ del mezzo rispettivamente uguale a 538 ed a 499) appaiono assai nettamente, nel terzo caso ancora meglio (fig. 3). Nella figura si osserva anche, concordemente alle osservazioni di Mjoen [3] per certe concentrazioni, l'assorbimento di una parte del bleu e del violetto dello spettro.

[1] R. Enzykl. d. gesamt. Pharm., vol. 11, p. 281.
[2] Journ. de Pharm. et de Chim., 1880, 11, 312.
[3] Loc. cit.

Eseguita nel solito modo la reazione di Keller, osservammo un sottilissimo anello bleu ed una leggera colorazione violetta nello strato acetico, per presenza di piccolissime quantità di ergotinina.

Esperienza III. Estrazione della materia colorante rossa e dell'ergotinina dalla carne (kg. 0,500) contenente un grammo di Segale Cornuta, 15 giorni dopo l'interramento.

La soluzione eterea, colorata leggermente in giallo, osservata allo spettroscopio a varie concentrazioni, sempre nelle condizioni descritte, non modificò affatto lo spettro normale.

La reazione di Keller ebbe esito negativo.

Esperienza IV. Estrazione della materia colorante e dell'ergotinina dalla carne (kg. 0,500) contenente un grammo di Segale Cornuta, dopo un mese d'interramento.

La soluzione eterea, colorata in giallo paglierino, osservata allo spettroscopio a varie concentrazioni non presentò nessuna banda di assorbimento.

La reazione di Keller ebbe esito negativo.

Esperienza V. Prove in bianco con 2 e con 4 gr. di Segale Cornuta.

Da 2 e da 4 gr. di Segale Cornuta polverizzata estraemmo rispettivamente la materia colorante rossa e l'Ergotinina seguendo il nostro metodo. Le due soluzioni eteree furono ridotte ciascuna a 20 cc. ed esaminate sotto lo spessore di 1 em, allo spettroscopio. La fig. 4 mostra lo spettro d'assorbimento della prima soluzione, nel quale si osservano nettamente distinte le due bande (λ del mezzo $=$ 538 e 499 rispettivamente) debolissima la terza ($\lambda = 467$); la fig. 5 lo spettro d'assorbimento della seconda soluzione, nel quale compare assai ben visibile anche la terza banda,

La reazione di Keller fu positiva in entrambi i casi.

Esperienza VI. Estrazione della materia colorante e dell'ergotinina dalla carne (kg. 0,500) contenente due grammi di Segale Cornuta, sette giorni dopo l'interramento.

La soluzione eterea della materia colorante venne ridotta successivamente a 20, a 15, a 10 ed a 5 cc., ed osservati e fotografati i diversi spettri di assorbimento. Man mano che aumenta la concentrazione le prime due bande spiccano sempre più: la fig. 6 mostra appunto lo spettro d'assorbimento della soluzione eterea ridotta a 5 cc., nel quale si nota la presenza delle due bande (λ del mezzo =

538 e 499 rispettivamente), nonchè l'assorbimento di una parte del bleu e di tutto il violetto,

La reazione di Keller riuscì incerta, per la formazione di un anello bruno alla superficie di contatto dell'acido acetico e dell'acido solforico che impedì di vedere nettamente le colorazioni bleu e violetta.

Esperienza VII. Estrazione della materia colorante e dell'ergotinina dalla carne (kg. 0,500) contenente 4 gr. di Segale Cornuta, sette giorni dopo l'interramento.

La soluzione eterea della materia colorante venne ridotta successivamente a 20, a 15, a 10 e ad 8 cc. ed osservati e fotografati i vari spettri di assorbimento. Anche in questo caso, man mano che aumenta la concentrazione della soluzione eterea le prime due bande si fanno sempre più manifeste; la fig. 7 mostra lo spettro di assorbimento della soluzione ridotta ad 8 cc.

Inoltre, in questo caso, allorchè estraemmo la sostanza coloraute mediante il bicarbonato sodico, notammo per la prima volta che quest'ultimo si colorò in rosso violetto.

La reazione di Keller riuscì incerta.

Esperienza VIII. Estrazione della materia colorante e della ergotinina dalla carne (kg. 0,500) contenente 2 gr. di Segale Cornuta, quindici giorni dopo l'interramento.

La soluzione eterea della materia colorante ridotta successivamente a 20, a 15, a 10 ed a 5 cc. ed osservata allo spettroscopio sotto 1 cm. di spessore mostrò degli spettri di assorbimento nei quali l'intensità e la nitidezza delle due prime bande andò sempre aumentando: la fig. 8 mostra lo spettro della soluzione eterea ridotta a 5 cc. in cui si vedono molto distintamente le due bande e l'assorbimento dell'azzurro e del violetto.

Facendo l'estrazione della materia colorante mediante il bicarbonato sodico, questo si colorò solo debolmente in rosso violetto.

La reazione di Keller riuscì negativa.

Esperienza IX. Estrazione della materia colorante e dell'ergotinina dalla carne (kg. 0,500) contenente 4 gr. di Segale Cornuta, quindici giorni dopo l'interramento.

La soluzione eterea della materia colorante ridotta successivamente a 20, a 15, a 10 e ad 8 cc. fu osservata allo spettroscopio sotto 1 cm. di spessore: anche in questo caso notammo che col pro-

gredire della concentrazione le due bande principali e l'assorbimento nell'azzurro e nel violetto divengono sempre più netti. La fig. 9 mostra lo spettro dato dalla soluzione ridotta ad 8 cc.

Nell'estrazione con bicarbonato sodico notammo che questo si colorava in rosso violetto.

La reazione di Keller riuscì negativa.

Dalle ricerche riassunte nella presente nota possiamo concludere: che il metodo da noi proposto per eseguire la ricerca tossicologica della Segale Cornuta nei visceri conduce sempre e risultati sicuri, a meno che la quantità di droga presente in essi non sia inferiore ad un grammo e la ricerca venga eseguita non più tardi di 7 giorni dalla inumazione; che la putrefazione avanzata dei visceri altera così profondamente la materia colorante rossa contenuta nella Segale Cornuta, da impedire il riconoscimento; e che nei casi nei quali è possibile, *soltanto* l'isolamento di essa ed il relativo esame spettroscopico in soluzione sufficentemente concentrata può decidere sulla presenza della Segale Cornuta.

Essendo, inoltre, l'estrazione della Ergotinina difficilissima. nella maggior parte dei casi, l'esito negativo della reazione di Keller non autorizza di per sè solo a pronunziarsi sulla assenza della Segale Cornuta, nei visceri.

Genova — Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Azione dei fenoli e degli alcoli sull'etere diazo-acetico

Nota di G. CALCAGNI.

Tra i non elettroliti vengono messi i fenoli e gli alcoli mono- e poli-valenti della serie grassa.

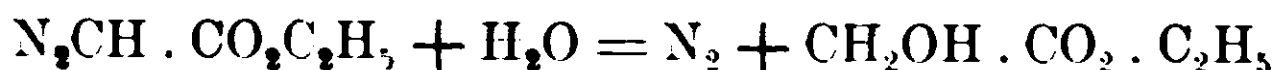
E' ben noto che tra le proprietà di questi composti vi è anche quella di sostituire l' H ossidrilico con un metallo dando luogo a veri e propri sali. Ho avuto occasione di dimostrare che gli ossidrili alcoolici, presenti in molecole di acidi grassi, siano capaci di partecipare alla salificazione come gli ossidrili carbossilici e che questa loro proprietà acida si esalta sempre più con l'aumentare nella molecola del numero degli ossidrili o di altri gruppi elettronegativi. Quindi ho creduto importante di esaminare quelle sostanze conte-

nenti soltanto ossidrili alcoolici per stabilire in qual modo in soluzione acquosa si dissociassero, e, ammesso che si dissociassero con formazione di ioni H˙, determinare la concentrazione di questi.

Le sostanze sottoposte a questo esame sono stati i fenoli mono- e poli-valenti: *acido fenico, pirocatechina, resorcina, idrochinone, pirogallolo e floroglucina;* e gli alcoli seguenti: *mannite, eritrite, glicerina, glicol etilenico e alcool etilico.*

Queste sostanze in soluzione acquosa hanno un comportamento identico ai non elettroliti; infatti le loro conducibilità elettriche sono molto piccole, l'abbassamento del punto di congelamento è quasi normale, cioè corrispondente alle leggi di Raoult; quindi non erano indicati i comuni metodi per determinare la loro dissociazione, come per es. la misura di forze elettromotrici, l'inversione dello zucchero la saponificazione dell'acetato di metile, tanto più che questi metodi non sempre permettono la determinazione della natura della dissociazione. Ho creduto perciò opportuno di adoperare un metodo sensibilissimo, il quale, oltre a stabilire in qual modo queste sostanze si dissociano, rende possibile anche una misura quantitativa dei prodotti di dissociazione. Questo consiste nella determinazione della velocità di decomposizione dell'etere diazo-acetico $\begin{array}{l} CHN_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$, la quale è proporzionale alla concentrazione degli ioni H˙. Nello stesso tempo ho determinate le conducibilità elettriche delle soluzioni a diverse concentrazioni, le quali conducibilità, contrariamente a quanto era da aspettarsi, hanno manifestato un fenomeno importante, cioè aumentano notevolmente col tempo in quasi tutti gli elettroliti adoperati.

L'etere diazo-acetico fu preparato e studiato da Curtius [1]; tra le sue proprietà fu osservato quella di trasformarsi in presenza di acidi diluiti quantitativamente secondo l'equazione.

$$N_2CH\,.\,CO_2C_2H_5 + H_2O = N_2 + CH_2OH\,.\,CO_2\,.\,C_2H_5$$

con forte sviluppo di azoto e formazione dell'etere dell'acido glicolico. Bredig e Fraenkel [2] dimostrarono che questa reazione è sensibilissima per gli ioni H˙.

[1] Ber. d. d. ch. Gesel.. *16*, 2230 (1883); Journ. f. prakt. ch., N. F. *38*, 396.
[2] Zeit. f. Elektroch. *11*, 525 (1905); Zeit. f. phys. Ch. *60*, 202 (1907).

L'etere diazo-acetico da me adoperato fu preparato nel modo indicato da Curtius e da Fraenkel. partendo dal cloridrato dell'etere etilico della glicocolla; però dopo la distillazione in corrente di vapore nel vuoto, invece di sciogliere il prodotto nell'etere solforico purificato, lo lavai con acqua per conducibilità tre volte.

Si otteneva così un prodotto molto puro la cui decomponibilità non era così facile; soltanto dopo parecchie ore, come è evidente dalle tabelle, essa si iniziava nella prova in bianco.

La parte che passava nelle acque di lavaggio, si estraeva con etere solforico e si ridistillava. Il prodotto veniva conservato su barite e se ne distillava ogni volta la quantità necessaria.

Le reazioni si sono svolte in soluzioni acquose; l'acqua adoperata era preparata nel modo da me indicato altrove [1] e il valore della sua conducibilià era in media $1,6 \times 10^{-6}$.

Le sostanze purissime sottoposte all'esame furono ricristallizzate.

L'apparecchio era identico a quello adoperato da J. H. Walton [2] per la reazione tra H_2O_2 e Iodo-ione, e fu costruito in laboratorio. Nel bagno stavano soltanto due palloncini, in uno dei quali si faceva una prova in bianco e nell'altro si svolgeva parallelamente la reazione.

Il miscuglio di reazione era di 12 cm^3, di cui si mettevano 10 cm^3. (di soluzione di etere diazo-acetico) nel palloncino e due cm^3. di soluzione dell'elettrolita) nel tubetto. Tubetti e palloncini erano pa raffinati nel modo indicato da E. Spitalsky [3] per escludere l'azione del vetro come sostanza alcalina.

Dopo che le soluzioni erano state messe nel tubetto e nei palloncini, questi venivano chiusi con tappi di gomma, che portavano un tubo capillare di vetro, e poi venivano fissati con filo di rame all'agitatore e immersi nel termostato a 25°. Stabilitosi l'equilibrio di temperatura, i palloncini con capillari di gomma venivano collegati alle burette ripiene fino al punto di zero di acqua, nelle quali si raccoglieva il gas.

Uguagliati i livelli nelle burette, ad una data ora si faceva cadere il tubetto contenente la soluzione della sostanza, tirando la bac-

(1) Gazz. chim. Ital. XLIII, parte I, pag. 12.
(2) Zeit. f. phys. Ch., *47*, 185 (1904).
(3) Zeit. f. anorg. Ch., *45*, 278 (1907).

chettina di vetro di sostegno, senza però spostarla nel tubo di gomma per evitare variazioni di volume; subito dopo si metteva in moto l'agitatore per rimescolare intieramente le soluzioni. Come valore del tempo zero si prendeva questa ora, perchè la reazione durava molto tempo. Le letture si facevano ad intervalli meno lunghi in principio e poi a intervalli più lunghi; ogni volta si notava la temperatura intorno alle burette e lo stato barometrico. La reazione si considerava finita quando il volume del gas svolto restava costante per lungo tempo; e si prendeva questa quantità di gas come concentrazione iniziale dell'etere diazo. Tutti i volumi letti durante l'esperienza furono ridotti alla temperatura di 25° e alla pressione di 760 mm.

Contemporaneamente si facevano due esperienze una delle quali era una prova in bianco, fatta cioè soltanto con acqua pura. Questa prova era assolutamente indispensabile, poichè, per quanto potesse essere puro e buono l'etere diazo preparato, la reazione richiedeva tanto tempo da rendersi inevitabile la correzione della costante di velocità.

La normalità delle soluzioni era calcolato dal numero degli ossidrili presenti nelle molecole.

La reazione è del primo ordine, poichè l'acqua, che vi partecipa, è in tale concentrazione, che resta praticamente costante durante il processo e perciò solo l'etere diazo-acetico trasforma la sua concentrazione. Quindi deve valere l'equazione:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$$

che integrata dà:

$$k = \frac{1}{0{,}4343t}\,\lg\frac{a}{a-x}$$

in cui a indica la concentrazione iniziale, cioè la quantità di azoto che si sviluppa alla fine della reazione, x quella che si sviluppa dopo t minuti, cioè la velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione dell'etere diazo-acetico.

TABELLA I.

Catalizzatore soluz. N/12 di fenolo C_6H_5OH cm³ 12 di miscela. a = 35,85

Tempo in minuti	a-x cm³ di N	Prova in bianco a-x cm³ di N	$k = \frac{1}{0,4343\ t} \lg \frac{a}{a-x}$	Costante corretta
0	35,85	35.85	—	—
120′	35,40	35,45	0,0001059	—
225′	35,21	35,35	0,00008033	—
360′	34,80	34,95	0,00008276	—
945′	30,55	32,63	0,0001694	—
1320′	26,35	30,23	0,0002333	0,000104
1650′	22,16	27,28	0,0002916	0,000126
2400′	15,18	21,52	0,0003581	0,000145
2550′	13,51	19,68	0,0003740	0,000139
2850′	10,99	16,78	0,0004149	0,000148
3090′	9,52	14,78	0,0004291	0,000142

TABELLA II.

Catalizzatore soluz. N/6 di pirocatechina cm³ 12 di miscela. a = 32,56

Tempo in minuti	a-x cm³ di N	Prova in bianco a-x cm³ di N	$k = \frac{1}{0.4343\ t} \lg \frac{a}{a-x}$	Costante corretta
0	32,56	32,56	—	—
555′	30,18	30,88	0 0001369	—
1680′	21,64	27.47	0,0002432	—
2220′	17,24	26 26	0,0002864	—
2805′	12 83	24,87	0,0003320	0,000236
3285′	9,00	23,06	0,0003915	0,000286
4245′	5,06	20,70	0,0004386	0,000332
4725′	3,03	19,29	0,0005026	0.000392
5760′	2,14	17,13	0,0004737	0.000362
6180′	1,35	13,11	0,0005150	0,000368
7065′	0,69	11,01	0.0005456	0,000392

TABELLA III.

Catalizzatore soluzione N/$_6$ di pirogallolo cm^3 12 di miscela. a = 19,4

Tempo in minuti	a-x cm^3 di N	Prova in bianco a-x cm^3 di N	$k = \frac{1}{0,4343\,t} \lg \frac{a}{a\ x}$	Costante corretta
0	19,4	19,4	—	—
1020′	7,02	18,23	0,0009967	0,000935
1485′	2,47	15,42	0,001388	0,00123
1725′	1,40	13,98	0,001554	0,00133
2355′	0.45	10,64	0,001599	0,00134

Le proprietà della costante e la sua proporzionalità alla concentrazione degli ioni H sono state studiate da W. Fraenkel ([1]). Questi dimostrò che la reazione è una sensibilissima catalisi degli ioni H· e che il valore di K_H, riferita alla concentrazione normale degli ioni H·, è quasi costante nei limiti degli errori ed oscilla intorno al valore di 38.5; essa si ottiene dividendo la costante di velocità K per la concentrazione degli ioni H·, e vale per tutti gli acidi organici ed inorganici, saturi e non saturi, forti e deboli, in soluzione acquosa.

La costante di velocità per i fenoli, come è facile vedere, non assume presto il suo valore, ma va successivamente crescendo finchè diviene costante. Le reazioni si svolgono molto lentamente e in questo caso anche Fraenkel ha osservato che le costanti vanno crescendo in principio verso il proprio valore.

Dalle precedenti tabelle risulta in modo evidente che i fenoli sono acidi deboli, e quindi mandano in soluzione acquosa ioni H·, i quali decompongono l'etere diazo acetico.

Se si considerano delle costanti corrette solo i valori più corrispondenti, si calcolano le seguenti concentrazioni per gli H·:
per il fenolo C_6H_5OH valore medio di K=0,000143, C_H =0,000003714
per la pirocatechina valore medio di K=0,000369, C_H =0,000009584
per il pirogallolo valore medio di K=0,00130, C_H=0,00003377.

([1]) Zeit. f. phys, ch. *60*, 202. (Qualcuno non avrebbe trovato rigorosa proporzionalità: ma questo per noi non ha fondamento).

Le concentrazioni C_H, espresse in mol. d'H per litro, sono piccolissime per tutti e tre i fenoli; esse sono state calcolate solo per l'acido fenico, la pirocatechina e il pirogallolo, poichè non solo mi è sembrato superfluo farlo anche per la resorcina, idrochinone e floroglucina, essendo identico il comportamento dei fenoli bivalenti e di quelli trivalenti, ma mio scopo era solo quello di dimostrare se queste sostanze si dissociassero formando H˙ e fino a qual punto.

La concentrazione C_H va crescendo in modo sensibile dal fenolo monovalente a quello trivalente, e questo è naturale poichè il numero degli ossidrili cresce anch'esso.

Si potrebbe obbiettare che l'etere diazo è troppo facilmente decomponibile e che la reazione ha avuta una lunga durata e quindi i prodotti di questa possono aver esercitata un'autocatalisi oppure possono essere intervenute altre azioni. Anzitutto se ciò fosse avvenuto si sarebbe verificato anche nella prova in bianco e quindi nella correzione se ne sarebbe eliminato l'effetto: e poi la costante corretta non avrebbe assunto un valore costante.

Le esperienze sono state fatte sempre con gli stessi prodotti e con la stessa acqua, condizione indispensabile per eliminare altre influenze.

Delle stesse soluzioni sono state misurate le conducibilità elettriche a diverse diluizioni $N/_1$, $N/_2$, N_{10}, $N/_{100}$ (raccolte nella Tabella IV) non solo per avere dati di altro ordine e stabilire un confronto, ma anche per assicurarmi della purezza delle sostanze. Le costanti di dissociazione calcolate, pur non essendo molto coincidenti, aumentano un poco dal fenolo con un solo OH a quello con 3OH corrispondentemente all'azione catalitica esercitata da essi e alle curve di neutralizzazione determinata da A. Thiel e H. Roemer (¹).

Questi autori arrivarono alla conclusione che il fenolo monovalente è un acido monobasico; che i fenoli bivalenti, con due OH in posizione orto, manifestano una basicità che è più forte di quella di un solo OH, il secondo resta indifferente; quelli con due OH in posizione meta o para manifestano due basicità di cui la seconda è molto più debole; che i fenoli con tre OH vicinali dimostrano una sola basicità ma ancora più forte, in posizione assimmetrica o simmetrica ne dimostrano due soltanto.

(¹) Zeit. f. phys. Ch., *63*, 711.

Come ho già fatto osservare le conducibilità aumentano col tempo in modo notevolissimo specialmente per i fenoli. Si notava già una differenza sensibile anche dopo un solo giorno, perciò le conducibilità riportate sono state misurate immediatamente dopo aver preparate le soluzioni.

Probabilmente queste sostanze subiscono un'ossidazione o un'autossidazione e ciò è possibile poichè le loro soluzioni variavano di conducibilità e di colore anche se conservate in recipienti ben chiusi e al buio.

TABELLA IV.

Conducibilità molecolare a 25°

	$N/_1$	$N/_2$	$N/_{10}$	$N/_{100}$	μ_∞	Costante dissociazione
C_6H_5OH	—	0,01428	0,02185	0,0696	381	$3,3 \times 10^{-11}$
Pirocatechina	0,008446	0,010428	0,01392	0,0824	380	$4,7 \times 10^{-11}$
Resorcina	0,00814	0,009504	0,03126	0,0706	380	$4,6 \times 10^{-11}$
Idrochinone	0,004622	0,004676	0,00644	—	380	$2,9 \times 10^{-12}$
Pirogallolo	0,01835	0,013134	0,00972	—	378	$6,0 \times 10^{-11}$(?
Floroglucina	—	0,02949	0,0804	0,3321	378	$4,5 \times 10^{-10}$

Per gli alcool della seria grassa non si sono ottenuti risultati quantitativi, ma dall'esperienze si può soltanto ritrarre un comportamento qualitativo.

Due cm.^{3} di soluzione normale di alcool (peso molecolare diviso numero degli OH) si aggiungevano a 8 cm.^{3} di soluzione di etere diazo, così si ottenevano 10 cm.^{3} di mescolanza in cui la concentrazione dell'alcool era divenuta $N/_5$. Per la mannite e l'eritrite la reazione si svolge così lentamente da non esservi alcuna differenza dalla prova in bianco, le due prove corrono quasi parallelemente. Gli altri alcooli (glicerina, glicol e alcool etilico) invece esercitano una catalisi negativa, poichè la reazione in loro presenza o non si svolge affatto, o in modo appena sensibile, mentre nelle corrispondenti prove in bianco l'etere si decompone nel modo solito. Del resto è noto che in commercio l'etere diazo si trova in soluzione in alcool etilico. Quindi

questa reazione non decide se questi alcoli si dissocino in soluzione acquosa formando H˙, poichè, se alcuni di essi impediscono perfino quella decomposizione che si effettua anche in presenza di sola acqua. potrebbe accadere che si formassero ugualmente piccolissime quantità di H˙, ma contemporaneamente l'anione esercitasse la catalisi negativa, la quale potrebbe essere poco notevole nel caso della mannite e dell'eritrite, che sono più dissociati, e molto notevole nel caso degli altri alcoli.

Che questi alcoli si dissocino si dimostra in modo indiscutibile con le misure di conducibilità riportate nella seguente tabella V.

TABELLA V.

	Conducibilità specifiche a 25°.		Conducibilità molecolari	
	N/1	N/2	N/1	N/2
Alcool etilico	0,000000163	—	0,000163	—
Glicol	0,000003298	0,000001448	0,006596	0,005792
Glicerina	0,000002345	0,000001040	0.007035	0,00624
Eritrite	(0,000006249)	(0,000003190)	(0.02499)	(0,02552)
Mannite	0.000001820	0,000000774	0,01092	0,009288

La conducibilità molecolare aumenta dall'alcool etilico alla mannite, ciò dimostra che il numero degli ossidrili aumenta la dissociazione, la quale non può essere se non della stessa natura di quella degli acidi per il complesso delle loro proprietà e per il loro comportamento.

Concludendo, si è dimostrato che i fenoli sono acidi deboli, la cui forza aumenta col numero degli ossidrili e dipende dalla loro posizione; di essi si è potuto misurare quantitativamente la concentrazione di H˙; che anche gli alcoli delle serie grassa si dissociano, in misura però tanto limitata che la concentrazione di H˙ non era sufficiente a decomporre l'etere diazo, ma questa dissociazione è stata però tale da rivelarsi con la conducibilità elettrica in misura sempre crescente col numero di OH nella molecola.

Asti — Laboratorio Chimico del R. Istituto Tecnico.

Azione di HCl alcoolico sopra il β-fellandrene e meccanismo di trasformazione dei terpeni per mezzo degli acidi.

Nota di L. FRANCESCONI e di E. SERNAGIOTTO.

Il β-fellandrene scoperto da Pesci nel finocchio acquatico (Phellandrium aquaticum Linn., [1]) non aveva finora dato composti di addizione solidi o definiti con gli idracidi.

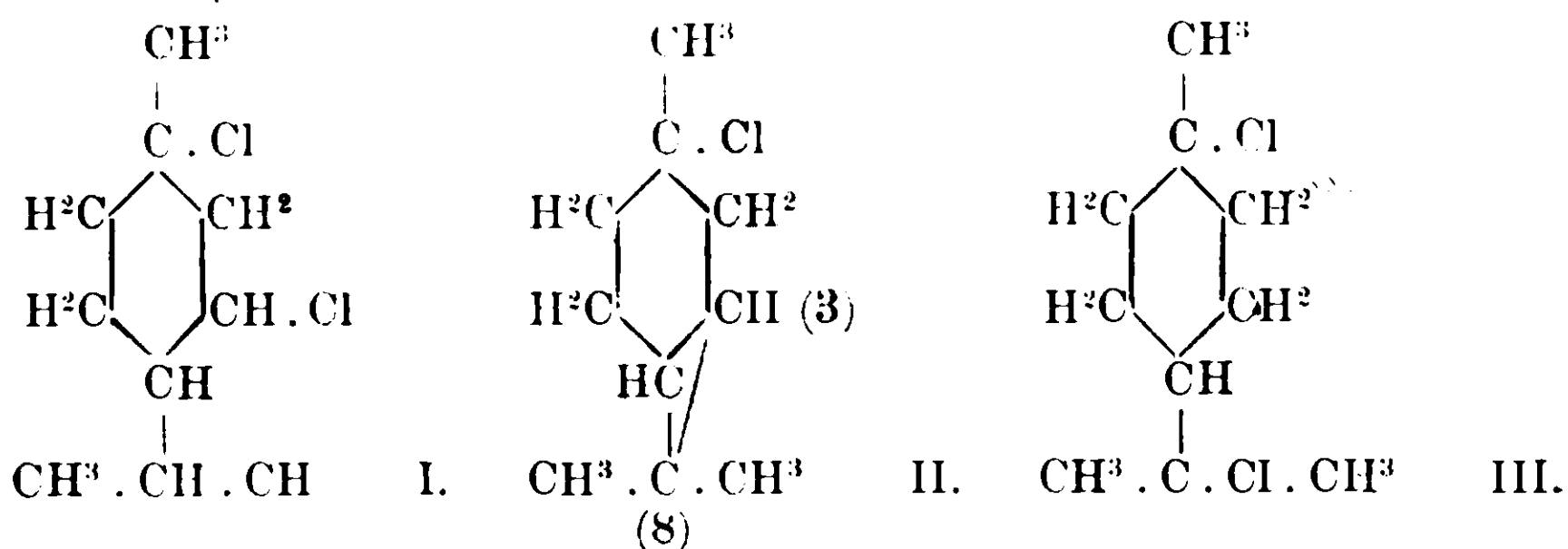
Già il Pesci stesso tentò l'azione dell'acido cloridrico su questo terpene, ottenendo dei composti oleosi. Egli però [2] dal dicloridrato liquido proveniente dal fellandrene del finocchio acquatico, avendo riottenuto per la massima parte difellandrene, aveva indirettamente dimostrato che il suo dicloridrato era ancora del tipo di questo terpene. Wallach invece saturando di acido bromidrico una soluzione acetica della frazione bollente fra 170°-71° del finocchio, aveva ottenuto un olio denso, precipitabile con l'acqua, il quale scaldato con acido acetico e acetato sodico, gli aveva dato del dipentene [3], (però nella sua opera: Canfora e Terpeni, non riporta questa trasformazione). Accanto a questo egli trovava un poco di terpinene che otteneva pure dal β-fellandrene per riscaldamento con H^2SO^4 alcoolico (Ann. 239, p. 44).

Circa la formazione del dipentene dal fellandrene, il Semmler [4] osservava:

« Nach unseren bisherigen Erfahrungen in der Terpenchemie erscheint es nicht leicht, eine Doppelbindung aus dem Kern in die Seitenkette, namentlich in die Isopropylgruppe zu verlegen, während sich die umgekerte Verschiebung der doppelten Bindung sehr leicht ausführen lässt. Dieser ausserordentlich wichtige Uebergang von Phellandren in Limonen muss demnach an zweifellos reinem Phellandren nochmals geprüft werden ».

Che da un derivato dei fellandrene sia α o β si passi a quello del dipentene, vorrebbe dire che dapprima si deve eliminare idracido per stabilire un ponte in posizione 3-8, perchè la successiva addizione di HCl debba portare al dicloridrato del dipentene così:

(1) Gazz. Chim., vol. XVI, p. 226.
(2) Ann., vol. CCXXXIX, p. 54.
(3) Die Aetherischen Oele, vol. II. p. 452.
(4) Loc. cit.

```
      CH³                    CH³                    CH³
       |                      |                      |
     C . Cl                 C . Cl                 C . Cl
H²C/    \CH²           H²C/    \CH²           H²C/    \CH²
H²C\    /CH . Cl       H²C\    /CH (3)        H²C\    /CH²
      CH                   HC/                      CH
       |                    ||                       |
CH³ . CH . CH    I.    CH³ . C . CH³    II.   CH³ . C . Cl . CH³    III.
                           (8)
```

Il fatto controverso meritava conferma, essendo tanto più interessante perchè la trasformazione del fellandrene e del dipentene con acido solforico alcoolico in terpinene, potevano far ritenere che quella del β-fellandrene in terpinene avvenisse invece che direttamente, attraverso il dipentene e quindi per un meccanismo assai complicato e poco probabile.

Dopo aver constatato il β-fellandrene nell'essenza di Bupleurum F. e poichè questa non aveva dato indizio di limonene [1], abbiamo voluto ripetere i tentativi già fatti in tale direzione, variando anche le condizioni di esperienza.

Si agì dapprima con l'acido cloridrico in soluzione acetica, secondo Wallach, sulla frazione dell'essenza costituita da β-fellandrene pressochè puro. Tentammo poi l'addizione di HCl operando in soluzione alcoolica e sulle varie frazioni (separatamente), le quali, di potere rotatorio diverso, potevano dare risultato vario, fatto per noi interessante che poteva indicarci la causa di questa diversità. Ci servimmo di frazioni ottenute dall'essenza integrale di foglie di Bupleurum F.

Gr. 50 di una frazione di cui ps=0,8573; αd+49°,47; Nd=1,4806, si misero a freddo con cmc. 150 di alcool a 96°, saturato di acido cloridrico. La reazione è abbastanza vivace. La massa si riscalda e si colora in bruno. Dopo un giorno si separa un olio rosso-bruno, poco solubile in alcool a freddo, molto più solubile a caldo, il quale lentamente va cristallizzando in laminette lucenti che si succhiano alla pompa e si ricristallizzano dall'alcool per raffreddamento fino ad ottenere costanza nel punto di fusione. Esso si fissa a 51°-52°. Allo

[1] Acc. Lincei. vol. XX. serie 5, sem. 2. pag. 232.

stesso punto di fusione si arriva anche per cristallizzazione dell'etere di petrolio, acido acetico, ecc. E' inattivo alla luce polarizzata.

Analizzato, dà:

Cl % = 33,74.

Calcolato per $C^{10}H^{18}Cl^{2}$: Cl % = 33,94.

A uguale risultato, con una resa migliore e reazione meno viva, si arriva agendo su altra frazione (Ps. 0,8517; αd = 24°,89; Nd = 1,4850) più ricca in β-fellandrene.

Dalla parte cristallina rimane indietro un olio rosso bruno che distilla quasi totalmente in corrente di vapore. Il distillato è un olio leggermente giallognolo (Nd = 1,4858; Ps = 1,0095).

Analizzato dà Cl % 26,2.

Evidentemente è un miscuglio di mono e dicloridrato.

$C^{10}H^{16}HCl$ = Cl % = 20,5.

$C^{10}H^{16}2HCl$ = Cl % = 33,94.

Distillandolo a pressione ridotta (H = 15 mm.) si hanno due frazioni oleose.

	P. eb.	Nd.	αd	Cl %
1°	137°-38°	1,4807	—0.386	24,4
2°	138°-42°	1,4832	0.00	30.84

Il cloridrato solido, sopra indicato, fonde un poco più alto di quello del dipentene (P. fus. 49°-50°); mischiato con esso il punto di fusione si abbassa notevolmente, coincide invece con quello del α-terpinene.

Per identificarlo ne eseguimmo la decomposizione col metodo dato dal Wallach [1].

Grammi 10 si scaldano leggermente con gr. 20 di anilina. Dopo qualche tempo si addiziona la massa di cmc. 20 di acido acetico e si distilla in corrente di vapore. Passa un olio che galleggia sull'acqua e che ha l'odore dell'anilina. Si ridistilla aggiungendo acido ossalico e si ripete l'operazione sino a che il prodotto non odora più di anilina e le acque madri presentano reazione neutra. Si separa l'olio che galleggia, si secca su solfato sodico e si fraziona a pressione ordinaria in palloncino Bruhl (H = 759,5 mm.). La maggior parte passa a 182°; Ps. (17°) = 0,8672; Nd. (17°) = 1,4768.

Di questo, cm. 2 si sciolgono in cmc. 16 di un miscuglio a parti

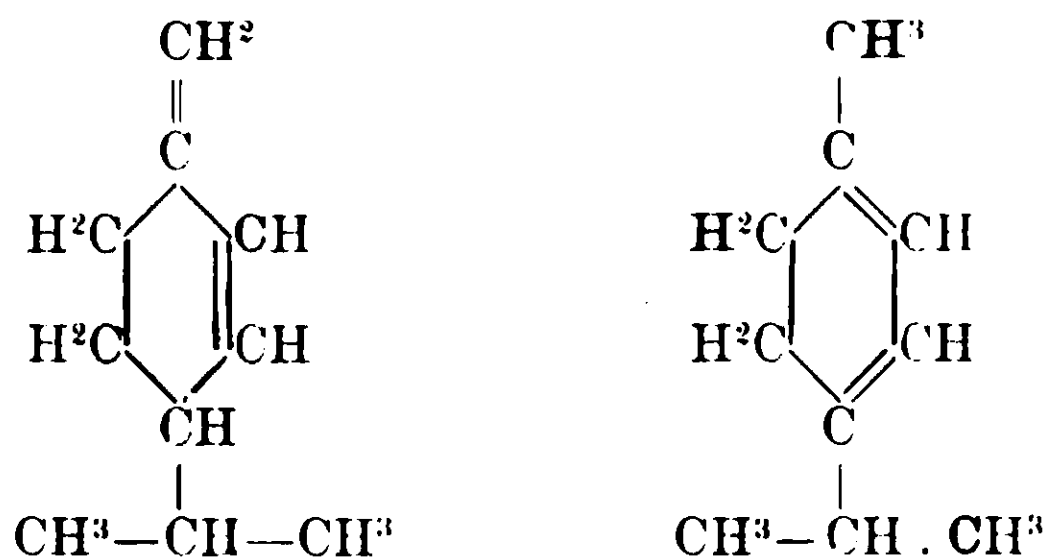
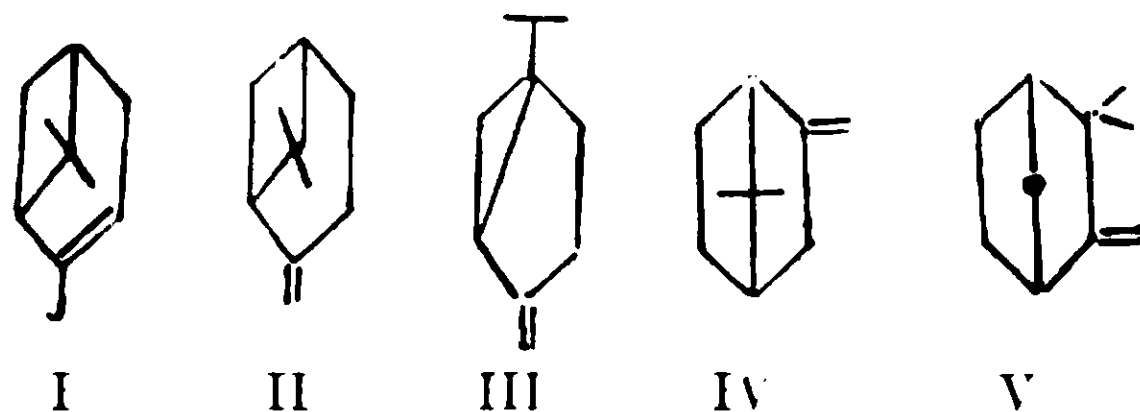
[1] Ann., vol. CCL, pag. 148

uguali di alcool e di etere e vi si fanno gocciolare cmc. 1,4 di bromo, raffreddando con ghiaccio. In presenza di dipentene si sarebbe formato il tetrabromuro, pf = 125° [1]; si separa invece un olio giallognolo che non cristallizza dai soliti solventi neppure lasciato a sè per molto tempo.

Nel residuo, cmc. 3, si eseguì la ricerca del terpinene [2].

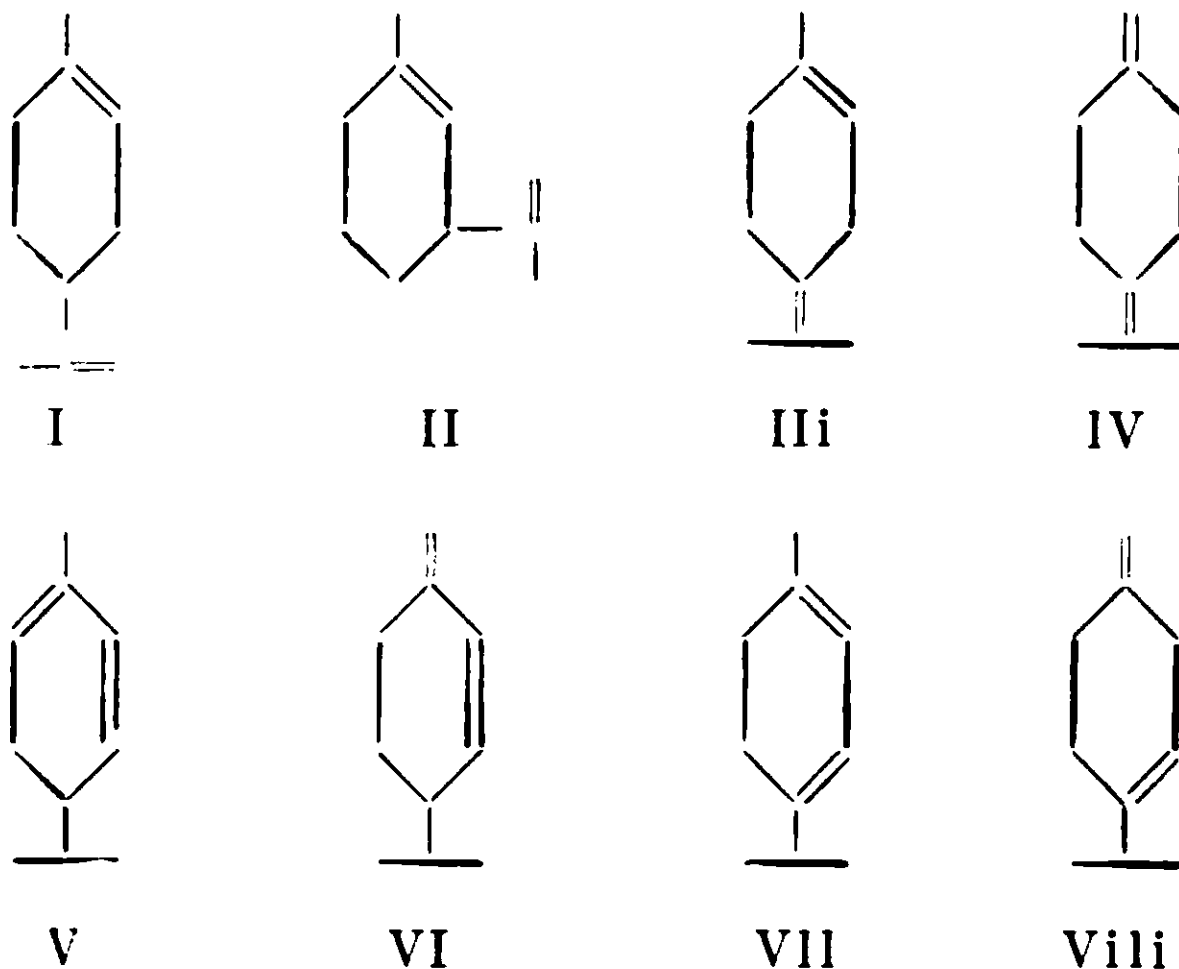
Cmc. 3 di terpene si sciolgono in cmc. 3 di etere di petrolio cui si aggiunge una soluzione concentrata di gr. 3 di nitrito sodico, poi goccia a goccia gr. 2,1 di acido acetico glaciale, immergento poi il recipiente in acqua ghiacciata. Dopo un paio di giorni si separano degli aghetti bianchi che cristallizzati dall'etere ed alcool e poi dall'acetone fondono a 151°-152°. Questo è il punto di fusione caratteristico del nitrosito del terpinene, che si ottiene in dette condizioni. Ciò concorda col punto di fusione del cloridrato che è per il terpinene 51°,5-52° come per il cloridrato da noi ottenuto.

Resta così dimostrato che il β fellandrene, per azione dell'acido cloridrido a freddo in soluzione alcoolica, dà a fianco di un cloridrato oleoso *il dicloridrato del terpinene.* La formazione di questo richiede la migrazione di un doppio legame e precisamente di Δ-2 (del β-fellandrene) che origina poi il Δ-3 (dell'α-terpinene):

```
         CH²                          CH³
         ‖                            |
         C                            C
   H²C /   \ CH                 H²C /   ⫽ CH
      |     ‖                      |     |
   H²C \   / CH                 H²C \   ⫽ CH
         CH                           C
         |                            |
   CH³—CH—CH³                   CH³—CH . CH³
```

Per indagare il meccanismo di queste ed analoghe trasformazioni, vediamo l'azione degli acidi sui vari terpeni, benchè per alcuni in qualche punto controverso. Dei biciclici più importanti:

[1] Ann., vol. CCXXVII, pag. 280.
[2] Ann., vol. CCXXXXIX, pag. 36.

L'α-pinene (I) il più sperimentato, con HCl alcoolico a freddo sembra dia il suo vero cloridrato, saturi cioè il doppio legame, mettendo il Cl. al carbonio terziario; con HCl gassoso secco od in solventi anidri, darebbe la canfora artificiale (cloruro di bornile), ed in soluzioni umide o non bene raffreddate, un miscuglio dei due precedenti, il monocloridrato attivo ed il dicloridrato inattivo del Limonene.

Il β-pinene (II) sciolto in etere od acido acetico, con HCl gassoso, dà la canfora artificiale ed il dicloridrato del limonene, sembra, per quanto si è fatto, comportarsi come il suo isomero α. Con H_2SO_4 alcoolico dà α-terpinene. Il sabinene (III) [1] con HCl secco dà prima il monocloridrato monociclico (da cui un nitrosocloruro) identico al derivato dell'α-terpinene; invece fenchene e canfene (IV-V) a freddo dànno prima i monocloridrati biciclici e poi a caldo aprendo i nuclei dànno i dicloridrati rispettivamente del carvestrene (silvestrene inattivo) o del dipentene (Kondakow).

Nei terpeni monociclici :

[1] Circa l'azione dell'acido cloridrico sul sabinene, dissentono il Wallach ed il Semmler. Il Wallach ammette che prima si rompe il gruppo trimetilenico, poi il doppio legame ed il Semmler l'inverso. quindi il monocloridrato sarebbe, per il primo, un composto etilenico, per l'altro un composto biciclico. Così pure non si accordano i due chimici sulla attitudine relativa di due forme corrispondenti, *pseudo* ed *orto*, ad assorbire l'idracido. Per il Semmler l'assorbirebbe più facilmente la pseudo, per il Wallach la orto, adducendo a prova l'esempio del limonene e del sabinene.

l'idracido si trova in presenza di due doppi legami di uguale o di diversa natura.

Il iimonene (I), con HCl secco ed in solventi anidri, dà il monocloridrato attivo (che con KOH alcoolica ridà il limonene) satura cioè il doppio legame esterno; con tracce di umidità satura poi anche l'altro, chè dal suddetto e dal limonene si ha il dicloridrato del dipentene (miscuglio della forma cis p. f. 25^0 e cis-trans p. f. 50^0).

Viceversa da questo con basi organiche (anilina) si va al monocloridrato attivo del limonene (doppio legame nel nucleo) nella sua forma racemica, ed infine al dipentene, sicchè prima si elimina l'idracido dal nucleo, poi dalla catena laterale. L'acido solforico alcoolico trasforma il limonene in α-terpinene.

Il silvestrene (II) quantunque analogo al limonene, disciolto in etere od acido acetico, con acido cloridrico dà subito anche a freddo il suo dicloridrato. L'α-terpinolene (III) con HCl acetico, dà miscuglio di dicloridrati del limonene e dell'α-terpinene, ma si trasforma con HCl acquoso in α-terpinene; mentre dal suo analogo il β-terpinolene (IV si ha con l'acido cloridrico a freddo, il solo dicloridrato dell'α-terpinene.

Il β-fellandrene (VI) (ed evidentemente anche l'analogo α-V) dà con HCl a freddo un suo dicloridrato e con HCl alcoolico a caldo dà il dicloridrato dell'α-terpinene, ma senza passare per il derivato del dipentene.

L'α-terpinene (VII) dà con HCl secco il monocloridrato col cloro nel carbonio cui è attaccato l'isopropile e con HCl acetico, come fa pure il β (VIII), dà il dicloridrato dell'α, dal quale con le basi organiche questo terpene si riottiene.

« L'α-terpinene risulta quindi il solo terpene stabile all'azione « isomerizzante degli acidi minerali ed il punto di arrivo di tutti i « terpeni mono e biciclici con inserzione di catene laterali in posi- « zione *para* nel nucleo esametilenico. Esso è l'unico terpene che « contiene due doppi legami coniugati nel nucleo con due carboni « terziari.

« Riassumendo: i vari terpeni in ordine alla loro trasformazione « in α-terpinene od a generarne il dicloridrato si dividono in tre « gruppi, nei quali detta trasformazione avviene »:

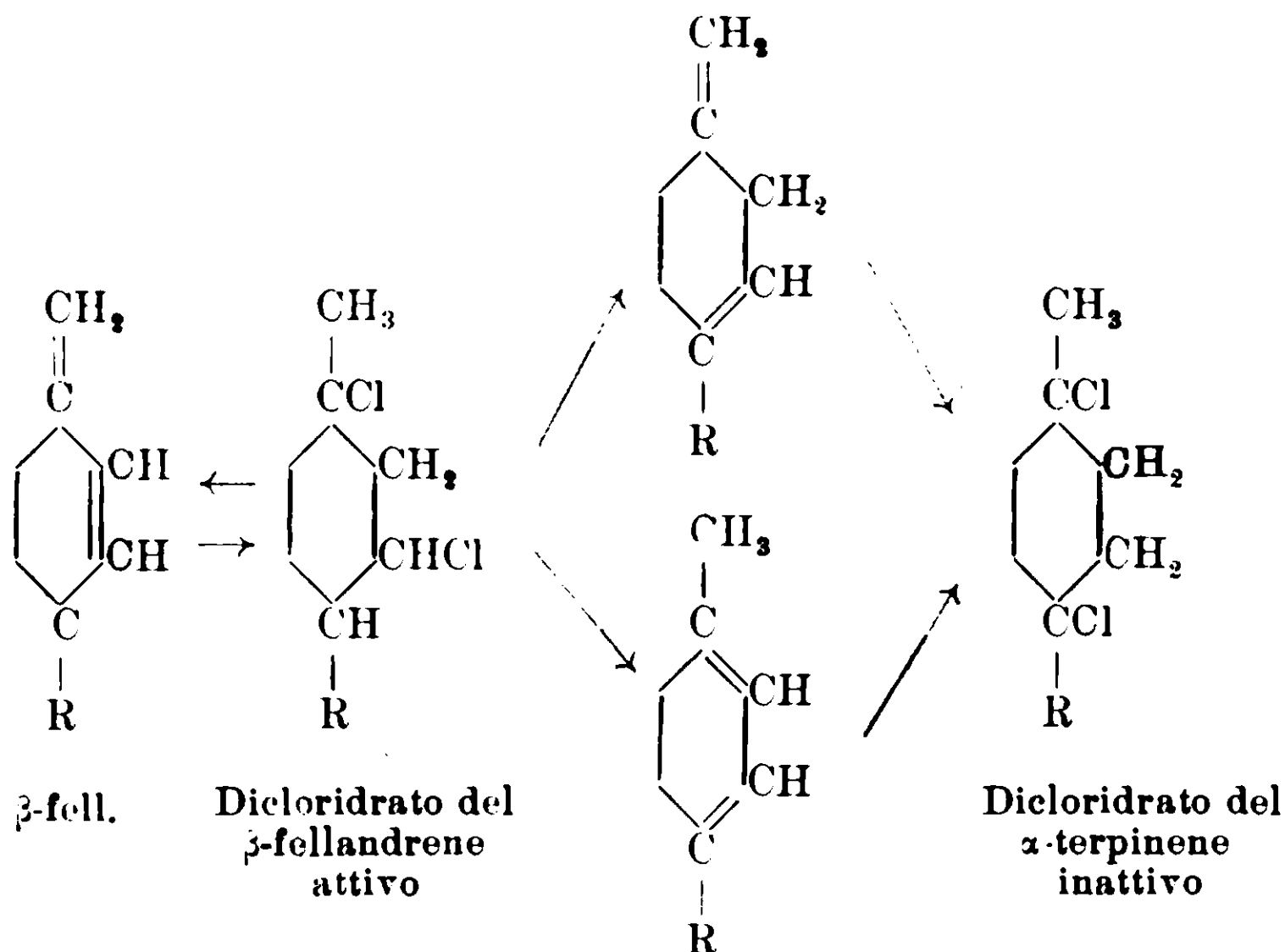
1) Saturando direttamente i doppi legami o per rottura di

cicli, seguendo la regola che l'alogeno va al carbonio meno idrogenato: α e β-terpinolene, β-terpinene e sabinene.

II) Attraversando il dipentene e quindi previa emigrazione dei doppi legami: dipentene, limonene, α e β-pinene.

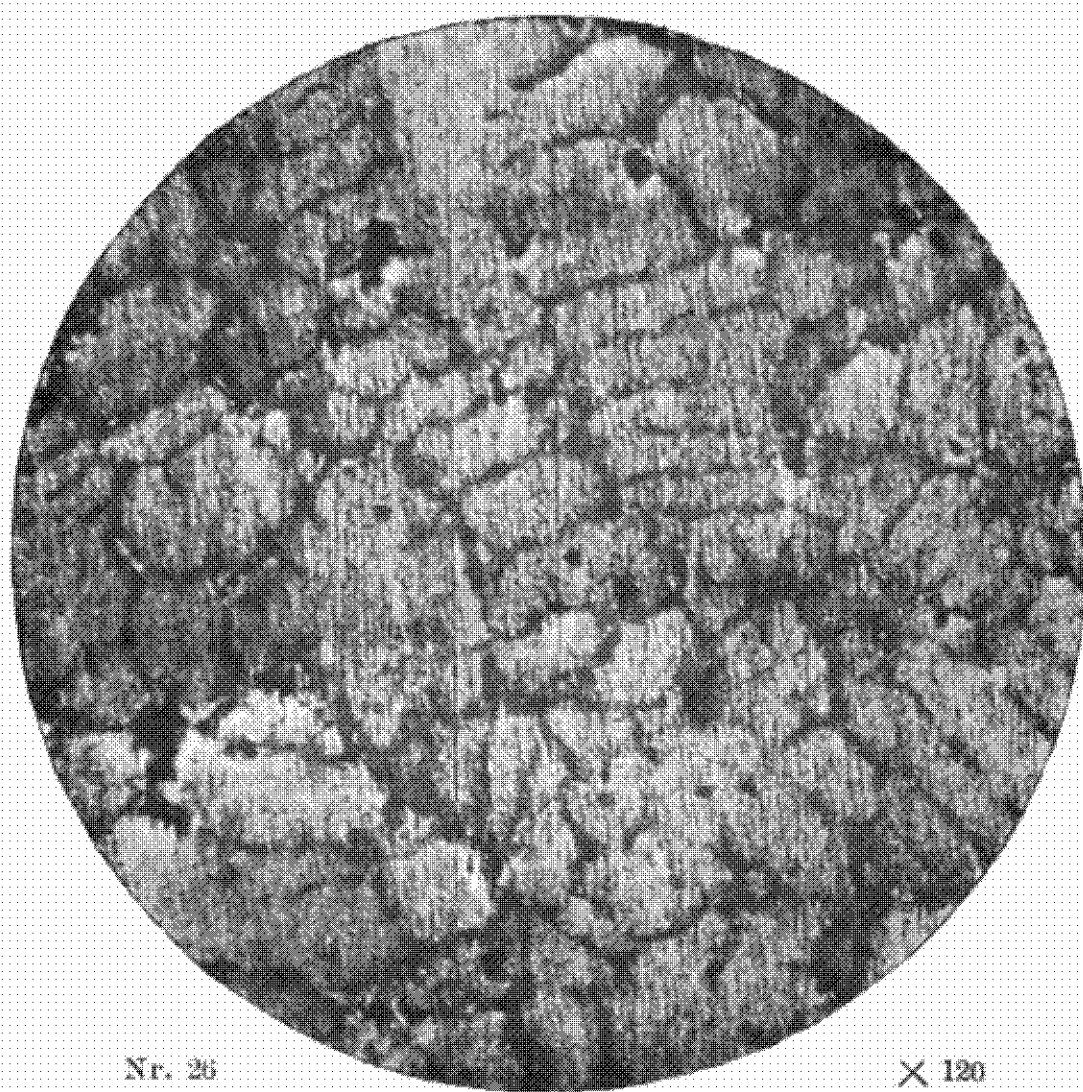
III) Per una emigrazione dei doppi legami su di una via diversa della precedente: β-fellandrene.

« Ma per tutti vediamo che la loro trasformazione in α-terpinene « (id. dicloridrato) riposa sul fatto che l'idracido si somma sia rom« pendo i nuclei, (con minore facilità dal tri al pentametilenico, se« condo la legge delle tensioni) che i doppi legami semieiclici od « etilenici, portandosi normalmente col suo alogeno nel carbonio meno « idrogenato; mentre per azione degli agenti che eliminano l'idra« cido, l'alogeno tende di preferenza a ricostituire un doppio legame « e combinandosi con l'idrogeno del carbonio più idrogenato od a « parità di condizioni, con l'idrogeno del nucleo ».

E' quindi presumibile che la trasformazione β-fellandrene in α-terpinene bicloridrato, avvenga per la seguente via:

β-fell. — Dicloridrato del β-fellandrene attivo — Dicloridrato del α-terpinene inattivo

Cagliari — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Nr. 26 × 120

F. MARINO-ZUCO e C. DUCCINI - Sulla ricerca tossicologica della Segale Cornuta.

Fig. 1

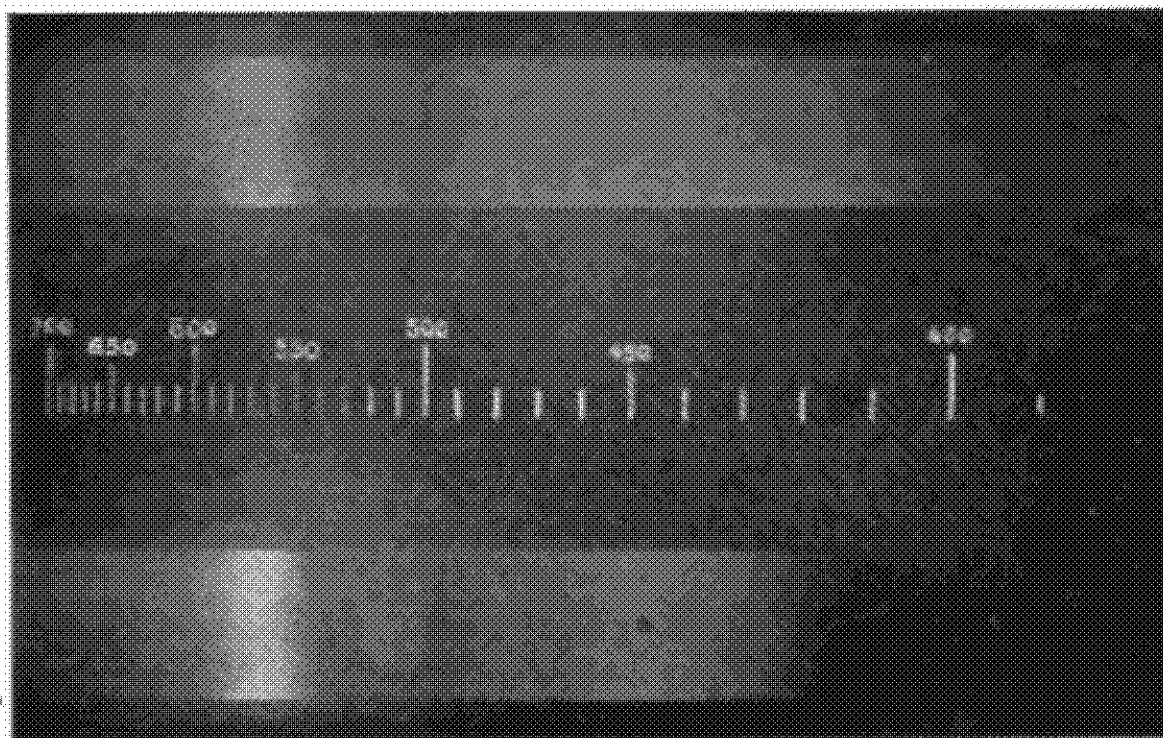



Fig. 2

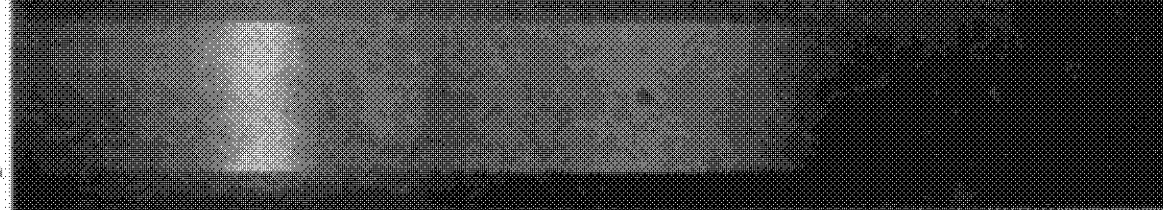



Fig. 3

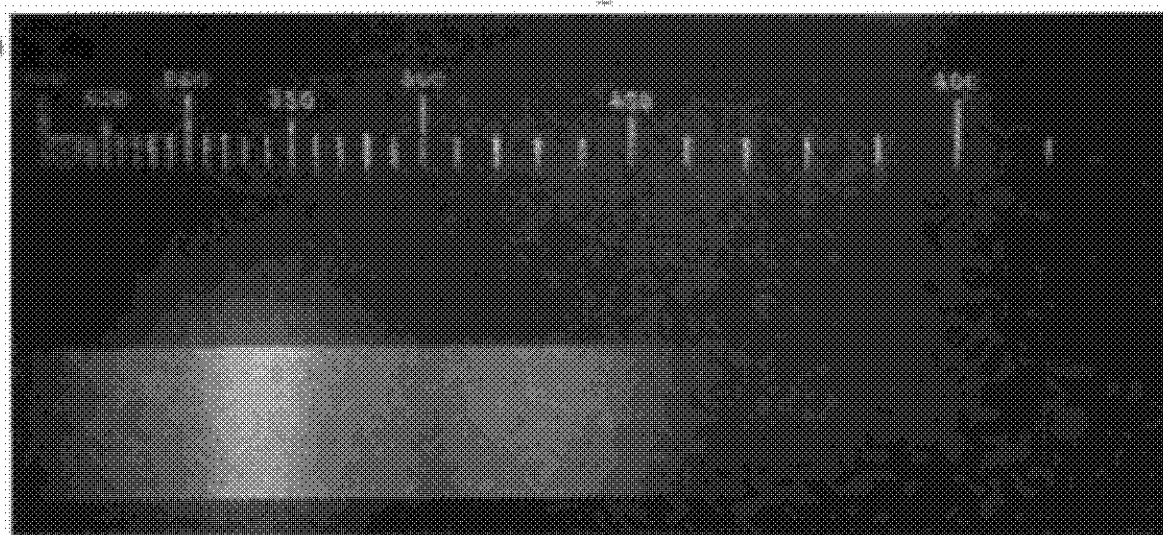



Fig. 4

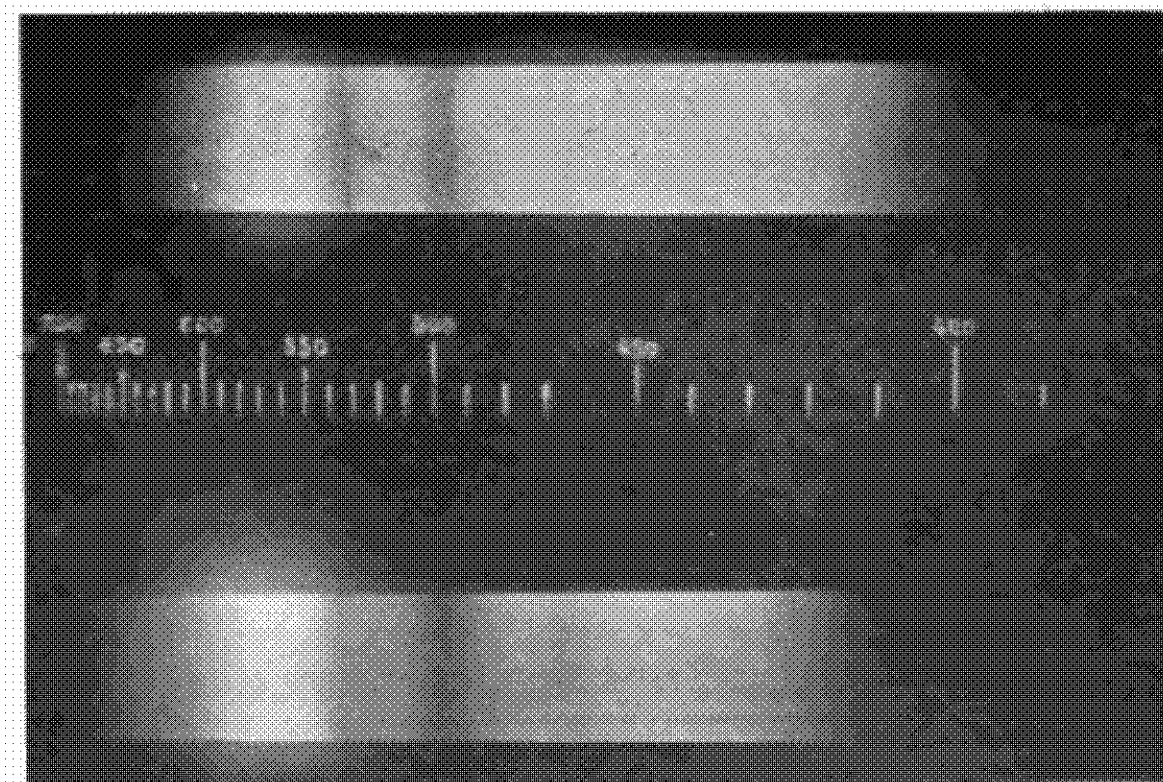
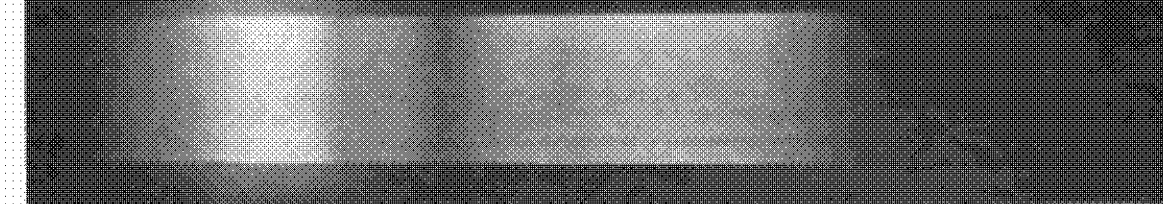



Fig. 5

Sintesi in chimica organica per mezzo della luce

di E. PATERNÒ

Nota XI. Considerazioni generali

Le nostre ricerche sulla sintesi in chimica organica per mezzo della luce, sono state pubblicate a cominciare dall'ottobre del 1908 nella Gazzetta Chimica Italiana. Esse, con la presente, costituiscono un'assieme di undici Note, delle quali nove sperimentali, compiute con la collaborazione del Dott. Generoso Chieffi, e con quella dei Dottori Maselli, Traetta-Mosca, Forlì-Forti, G. Perret e R. de Fazi. Dei principali risultati ottenuti e, più precisamente, delle reazioni d'indole generale da noi osservate, oltre che nella Nota I, fu data conoscenza alla R. Accademia dei Lincei nella seduta del 7 febbraio 1909. Cosicchè le successive Note non rappresentano in fondo che la documentazione sperimentale di quanto era stato fin da allora annunziato. Chè se la pubblicazione di questo materiale, si è protratta per un periodo di circa sei anni, ciò oltrechè al desiderio di estendere ad un maggior numero di casi le reazioni osservate, deve pure attribuirsi alle numerose occupazioni che hanno reso stentato e saltuario il lavoro di compilazione.

Leggendo la Introduzione [1] riesce facile ad ognuno formarsi il concetto del nostro contributo al problema della sintesi in chimica organica per mezzo della luce, problema che noi abbiamo circoscritto alla utilizzazione della luce nel comune lavoro di sintesi nei laboratori. Nella cennata Introduzione abbiamo, con ogni cura più scrupolosa, fissato lo stato del problema verso la fine del 1908, mostrando come di sintesi non fosse conosciuto che qualche fatto isolato, e come il lavoro più completo e sistematico intorno all'azione della luce, senza l'intervento di altri catalizzatori, sui composti organici, fosse quello di Ciamician e Silber, cominciato nel 1901 [2] e diretto principalmente allo studio dell'azione riducente degli alcooli, sui chinoni, sui chetoni e sui nitrocomposti. Se in seguito è sembrato di scorgere qualche analogia fra le ricerche nostre e quelle di Ciamician e Silber, che da diversi anni erano passati allo studio delle idrolisi, a chi esamini con attenzione, non può sfuggire che ciò è dovuto al

(1) Gazz. chim., t. XXXIX. I, 237.

(2) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, seduta del 17 febbraio 1901.

fatto, che conosciuti i nostri risultati, questi autori hanno completato con successo qualche reazione della quale prima si erano occupati solo e perchè era accompagnata da azione riducente, fermandosi alle prime difficoltà che lo studio più completo presentava.

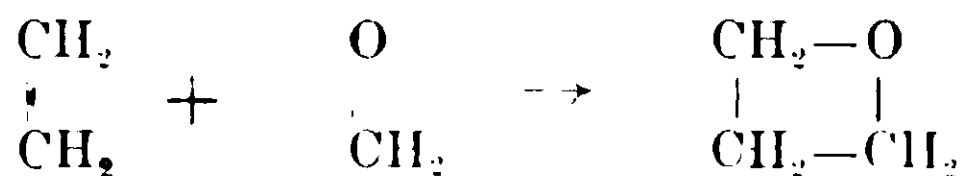
Premessi questi brevi, ma necessari, chiarimenti, rivolgeremo ora uno sguardo ai risultati del nostro studio.

I.

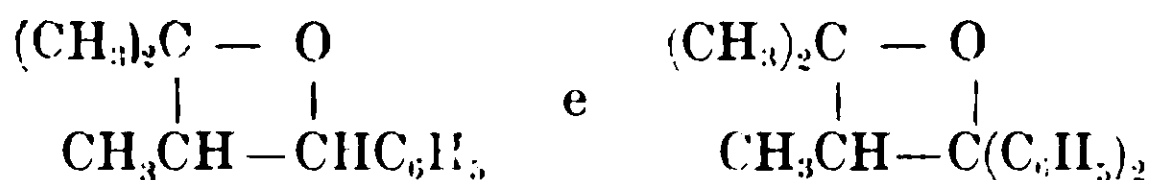
Una delle reazioni più importanti che abbiamo osservato, e della quale non è a nostra conoscenza nessun esempio precedente, è quella che ha luogo, per azione della luce, fra i composti carbonilici, aldeidi o chetoni, e gl'idrocarburi oleifinici. Avviene l'apertura del doppio legame e l'addizione diretta fra carbonio e carbonio, com'è dimostrato dal fatto che dai prodotti della reazione possono aversi degli idrocarburi, che contengono un numero di atomi di carbonio eguale alla somma di quelli contenuti nei prodotti di origine. Così dal prodotto di addizione della benzaldeide C_7H_6O con l'amilene C_5H_{10} si ottiene l'idrocarburo $C_{12}H_{18}$ e dal prodotto di addizione del benzofenone $C_{13}H_{10}O$ con l'amilene, l'idrocarburo $C_{18}H_{22}$.

In quanto alla costituzione dei nuovi composti non vorremmo dire che sia perfettamente chiarita; ma ci siamo fermati ad una ipotesi che presenta, senza dubbio, una grande probabilità.

I termini più semplici dei prodotti cui si riferisce questa reazione sono evidentemente l'etilene e l'aldeide formica. Ora nulla di più logico (l'esperienza non l'abbiamo fatta) che questi due composti possano riunirsi nel modo seguente:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \Vert \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} O \\ \Vert \\ CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-O \\ | \quad\;\; | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

per dar luogo alla formazione dell'ossido di trimetilene. Da questo schema è facile dedurre la reazione che deve aver luogo fra gli omologhi dell'etilene, e le aldeidi e i chetoni, che non sono che derivati alchilici dell'aldeide formica. E però i composti che si generano non sono che prodotti di sostituzione dell'ossido di trimetilene. Con l'amilene (trimetiletilene) e l'aldeide benzoica (aldeide fenilformica) deve quindi ottenersi l'ossido di trimetilfeniltrimetilene, e con l'amilene ed

il benzochetone (difenilformaldeide) l'ossido di trimetildifeniltrimetilene, cioè i composti:

$$\begin{array}{ccc} (CH_3)_2C - O & & (CH_3)_2C - O \\ | \quad\quad | & e & | \quad\quad | \\ CH_3CH - CHC_6H_5 & & CH_3CH - C(C_6H_5)_2 \end{array}$$

Questa reazione ha il carattere di una reazione generale, quantunque. come tutte le altre reazioni generali della chimica organica, avvenga più facilmente con alcuni termini della serie, sia con altri stentata, e fallisca in qualche caso.

Per quello che concerne le aldeidi, la reazione ci ha dato ottimi risultati con l'aldeide benzoica ([1]) l'anisica ([2]) e la p.toluica ([3]). Risultati negativi abbiamo ottenuto con l'aldeide salicilica, probabilmente per la presenza dell'ossidrile fenico ([4]). Delle aldeidi grasse abbiamo soltanto sperimentato con l'aldeide valerica, con risultato che sembra positivo ([5]).

In questa reazione è da notare che la luce polimerizza l'amilene onde la reazione non si compie, quando per compiersi avrebbe bisogno di maggior tempo, di quello che è necessario per la polimerizzazione dell'amilene.

Per i chetoni la reazione tipica ha luogo con il benzofenone e con l'acetofenone ([6]); ma anche col benzilidenacetone ([7]), col benzoilacetone ([8]), con l'acetilessil-metilchetone ([9]) e col benzile ([10]) abbiamo ottenuto risultati incoraggianti. Risultati negativi abbiamo ottenuto con l'acetone ordinario e l'amilene.

Per quello che concerne il comportamento di altri idrocarburi oleifinici, abbiamo operato coi caprilene ([11]) l'essilene e l'essadecilene ([12]), ed il risultato migliore lo abbiamo avuto col caprilene e l'aldeide benzoica.

([1]) Gazz. chim. ital., XXXIX, I, 341.
([2]) Gazz. chim. ital., XXXIX, I, 347.
([3]) Gazz. chim. ital., XLIV, 1, 154.
([4]) Gazz. chim. ital.. XLIV, I, 157.
([5]) Gazz. chim. ital., XXXIX, I, 347.
([6]) Gazz. chim. ital., XXXIX, I, 353.
([7]) Gazz. chim. ital., XXXIX, I. 354.
([8]) Gazz. chim. ital., XXXIX, I, 354.
([9]) Gazz. chim. ital., XXXIX, I, 354.
([10]) Gazz. chim. ital., XLIV, I, 158.
([11]) Gazz. chim. ital., XXXIX, 1, 355.
([12]) Gazz. chim. ital., XXXIX, I, 355.

Abbiamo anche voluto esaminare se altri composti ossigenati, di funzione diversa delle aldeidi o dei chetoni, fossero in grado di reagire con l'amilene. Le nostre esperienze, tutte con risultato negativo, sono relative agli alcooli etilico e benzoico, agli acidi acetico, tricloracetico e ossalico, al dimetilpirone, al xantone, alla saligenina [1]. Abbiamo pure fatto esperienze con l'acetonitrile e col benzonitrile oltrecchè con idrocarburi aromatici, benzolo cioè e naftalina, ma in nessun caso avviene una reazione qualsiasi.

Questa condensazione che chiameremo *trimetilenica*, ha quindi esclusivamente luogo coi chetoni e le aldeidi.

II.

Un'altra reazione, di notevole importanza, abbiamo osservato fra i chetoni e gl'idrocarburi aromatici. Che gl'idrocarburi ed altre sostanze organiche, sotto l'influenza della luce agiscano come riduttori era fenomeno noto da tempo molto antico, ma nessuno pel caso degli idrocarburi aveva mai esaminato la trasformazione che essi stessi subivano.

Nel 1883 Klinger aveva già notato che dal benzile e dal fenantrenchinone, con l'etere si forma aldeide, che attribuì all'alcool formatosi per l'idrolisi dell'etere umido e Ciamician nel 1886, quasi a conferma osservò che la trasformazione dell'alcool in aldeide ha luogo col chinone. Ma Ciamician e Silber, che con largo corredo di esperienze studiarono la riduzione dei chinoni e dei chetoni con gli alcooli più svariati, svelandone con cura i prodotti di natura aldeidica cui danno origine, quando si occupano dell'azione del trimetilcarbinol dicono [2]: *In questo caso si sarebbe potuto credere che l'alcool essendo terziario non avesse luogo nessuna azione...* e poi dopo aver detto che la riduzione ha luogo: *quale sia la trasformazione subìta dall'alcool terziario, non lo potemmo scoprire.*

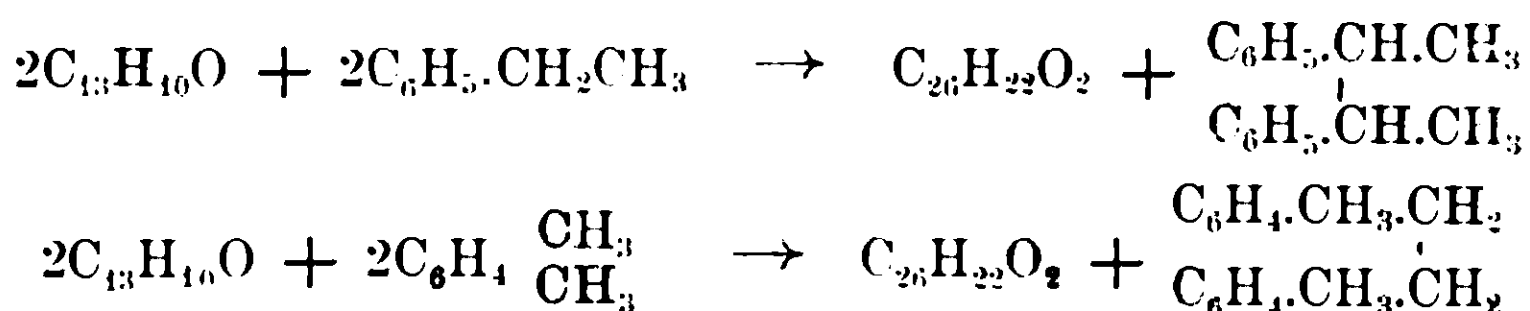
E più oltre occupandosi del comportamento del chinone con ossiacidi, con acidi e con idrocarburi, mai riuscirono a determinare quale fosse *l'azione chimica*, nè risultati migliori ebbero ripetendo le

[1] Gazz. chim. ital., XXXIX, I, 356 e XLIV, I, 158, 159, 160, 162, 257.

[2] Gazz. chim., XXXII, I. 222: Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, 1901. I. p. 93, 17 febbraio 1901.

riduzioni con etere, come aveva fatto il Klinger. Ma v'ha di più. Ciamician e Silber, nella loro Nota V dei Lincei [1] volendo studiare la riduzione del benzofenone con gl'idrocarburi, scelsero il cimolo *con la speranza di potere in questo caso scoprire eventualmente anche la trasformazione patita dall'idrocarburo;* ma non riuscirono. Nelle ricerche nostre il processo è stato chiarito. E prima di tutte, nella reazione fra benzofenone con l'etilbenzina e col p.xilene abbiamo mostrato che si formano il difenilbutano ed il p.dixile, che cioè la riduzione avviene come è espresso dagli schemi:

$$2C_{13}H_{10}O + 2C_6H_5.CH_2CH_3 \rightarrow C_{26}H_{22}O_2 + \begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_3 \\ | \\ C_6H_5.CH.CH_3 \end{matrix}$$

$$2C_{13}H_{10}O + 2C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow C_{26}H_{22}O_2 + \begin{matrix} C_6H_4.CH_3.CH_2 \\ | \\ C_6H_4.CH_3.CH_2 \end{matrix}$$

E questo risultato abbiamo annunziato all'Accademia dei Lincei nella cennata seduta del 7 febbraio 1909.

È bensi vero che *quindici mesi e mezzo dopo* Ciamician e Silber [2] hanno comunicato i risultati di *esperienze cominciate molti anni addietro ed allora riprese,* aggiungendo nuovi esempi alla reazione da noi ottenuta, e mostrando cioè che anche col toluene ed il cimene si ha il raddoppiamento dell'idrocarburo.

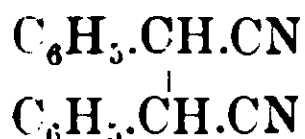
Onde, per quanto in essa nota Ciamician e Silber, facendo una specie di processo alle intenzioni scrivano (p. 648): *non ci sembra giustificato il concetto, che più o meno chiaramente traspare dalle recenti pubblicazioni del prof. Paternò, che cioè le reazioni chimiche da lui descritte siano essenzialmente diverse dalle nostre,* resta però fuori di ogni discussione che Ciamician e Silber non abbiano fatto che aggiungere qualche altro esempio alla reazione da noi per la *prima volta* osservata.

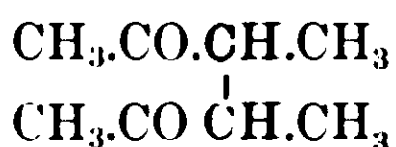
Il fatto del raddoppiamento delle catene carboniche, che cedono l'idrogeno nella riduzione dei chetoni in pinaconi, non ha luogo soltanto per il toluene, l'etilbenzina, il p.xilolo ed il cimolo, ma si manifesta ancora con sostanze di diversa funzione chimica. Così dall'acido fenilpropionico abbiamo ottenuto un acido bibasico [3] che è il difeniladipico o il dibenzilsuccinico

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2.COOH \\ | \\ C_6H_5.CH.CH_2.COOH \end{matrix} \quad o \quad \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH.COOH \\ | \\ C_6H_5.CH_2.CH.COOH \end{matrix}$$

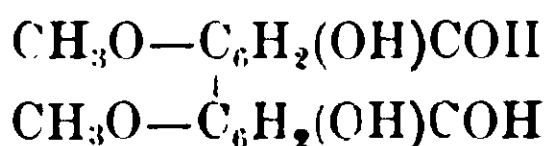
[1] Gazz. chim., 1904, II, 135: Rendiconti **1903, I, 238.**
[2] Rendiconti **1910, I. 645**, seduta del 22 maggio **1910** (Nota XV).
[3] Gazz. chim., XL, II, 324.

E dal cianuro di benzile abbiamo ottenuto il nitrile dell'acido difenilsuccinico [1].

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CN \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5.CH.CN \end{array}$$

La trasformazione osservata da Ciamician e Silber [2] per la quale dal metiletilchetone si forma un dichetone:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH.CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3.CO\ CH.CH_3 \end{array}$$

per quanto il risultato sia stato detto *inaspettato e veramente notevole* rientra evidentemente nella reazione che noi abbiamo osservato.

Nel finire questo argomento dobbiamo notare che in nessun caso abbiamo constatato il congiungimento di due nuclei aromatici; onde acquista agli occhi nostri speciale interesse la trasformazione della vaniglina in deidrovaniglina

$$\begin{array}{l} CH_3O-C_6H_2(OH)COH \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3O-C_6H_2(OH)COH \end{array}$$

osservata da Ciamician e Silber [3] e se confermata, anche la formazione della dichinaldina, dalla chinaldina ed acetofenone, che abbiamo recentemente annunziato [4].

Non è improbabile che l'idrogeno del gruppo benzenico, che non si presta alla riduzione dei chetoni, anche nel caso di composti monosostituiti, come il fenol e l'acido benzoico, diventi più mobile in un derivato più sostituito come la vaniglina e la chinaldina.

III.

Ma fra i chetoni e gl'idrocarburi aromatici, sotto l'influenza della luce solare, una seconda reazione si compie contemporaneamente, ed è forse più generale della precedente. Si tratta dell'addizione diretta della molecola dell'idrocarburo a quella del chetone con formazione di un alcool terziario.

Non con gl'idrocarburi, ma con altre sostanze organiche tale reazione ha qualche precedente. E prima di tutto Ciamician e Silber [5]

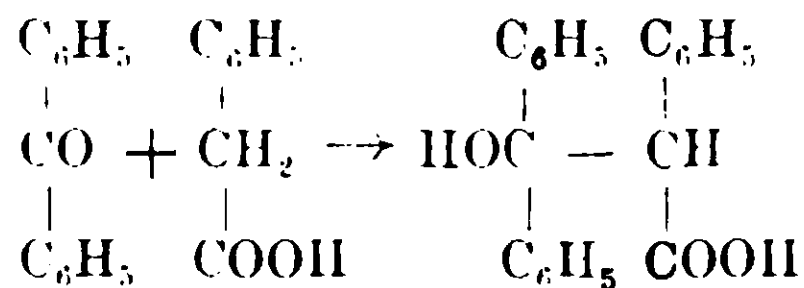
(1) Gazz. chim., XLIV, I, 255.
(2) Rend., 1912, 1, 547.
(3) Rend. dei Lincei, 1901, I, 101.
(4) Gazz. chim., XLIV, I. 246.
(5) Rend.. dei Lincei, 1903, I, 237.

estendendo le loro esperienze di riduzione anche ad un alcool aromatico, trovarono che l'alcool benzilico si addiziona all'aldeide benzoica formando idrobenzoina ed al benzofenone dando origine al trifenilglicol; ma soggiungono, a prova che non avevano chiaro il concetto della reazione, che la stessa formola del trifenilglicol aveva bisogno di ulteriori prove sperimentali per essere accettata (p. 236).

Appena noti però i nostri risultati Ciamician e Silber si affrettarono a ripeterli ed estenderli.

Noi avevamo preparato col toluene e benzofenone il trifeniletanolo [1], con l'etilbenzina il trifenilpropanolo [2], con la propilbenzina il trifenilbutanolo [3], col difenilmetano il tetrafeniletanolo [4]: Ciamician e Silber, ripeterono le nostre esperienze col toluene e con l'etilbenzina, pur rilevando qualche grado di differenza nel punto di fusione dei prodotti, ed isolarono in più il prodotto che si forma col p.xilolo.

Questa condensazione alla quale non partecipa il nucleo aromatico, ma che avviene fra il carbonio del carbonile dei chetoni ed il gruppo CH_2 principalmente, e che chiameremo *enolica* per l'analogia che ha con la condensazione aldolica, non si limita agli idrocarburi o a taluni alcooli, ma avviene con derivati di altra funzione chimica, purchè contengano il gruppo CH_2. Così con l'acido fenilacetico abbiamo ottenuto l'acido trifenillattico [5]

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ HOC \\ | \\ C_6H_5 \end{array} - \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

e con l'acetato di benzile il derivato acetilico del trifenilglicol [6].

La condensazione enolica l'abbiamo anche studiata con le aldeidi. Esperienze furono fatte, oltrecchè con molti idrocarburi paraffinici e la benzaldeide, e con benzaldeide e toluene, dibenzile, difenilmetano; ma sembra che l'aldeide benzoica sfugga alla reazione per la facilità con cui si polimerizza alla luce. Con l'aldeide anisica e col pi-

(1) Gazz. chim., XXXIX, II, 421.
(2) Gazz. chim., XXXIX, II, 422.
(3) Gazz. chim., XXXIX, II, 427.
(4) Gazz. chim., XXXIX, II, 430.
(5) Gazz. chim., XL, II, 323.
(6) Gazz. chim., XL, II, 331; XL, II, 332.

peronalio [1] sembra si abbiano risultati migliori. Risultati importanti hanno ottenuto Ciamician e Silber estendendo questa reazione alla serie grassa, e mostrando la formazione del glicol isobutilenico e del glicol trimetiletilenico con l'acetone e gli alcooli [2].

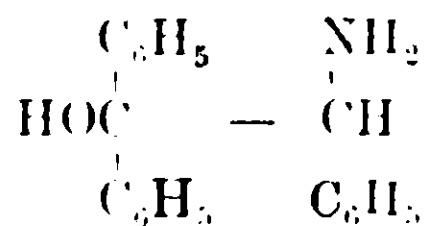
La reazione enolica non ha luogo col CO dell'urea e dei suoi derivati [3] e col CO delle amidi [4].

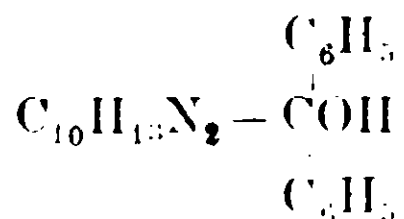
IV.

Ma con altri composti oltre agli idrocarburi, gli acidi e taluni eteri, la condensazione enolica apre largo campo ad importanti ricerche. Parlo del comportamento dei chetoni con le basi.

La paratoluidina non reagisce con l'acetofenone, la metilanilina dà invece, a quanto sembra, un prodotto di addizione, e con il benzofenone una base certamente di molto interesse, ma la cui costituzione non abbiamo finora potuto approfondire.

La benzilammina che contiene il gruppo CH_2 dà invece col benzofenone la trasformazione enolica nettissima [5] dando origine evidentemente al composto

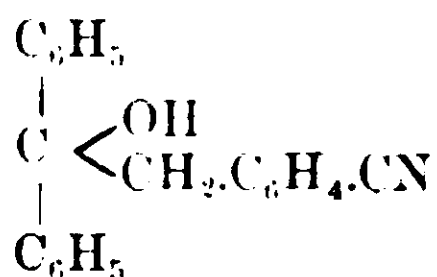
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & NH_2 \\ | & & | \\ HOC & - & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array}$$

Anche la collidina (trimetilpiridina) dà un prodotto di addizione. Ma l'argomento acquista maggiore interesse con lo studio degli alcaloidi vegetali. Danno la reazione enolica la nicotina (col benzofenone) e si ha così un nuovo alcaloide della struttura:

$$\begin{array}{c} \phantom{C_{10}H_{13}N_2 - {}}C_6H_5 \\ \phantom{C_{10}H_{13}N_2 - {}}| \\ C_{10}H_{13}N_2 - COH \\ \phantom{C_{10}H_{13}N_2 - {}}C_6H_5 \end{array}$$

Similmente si comporta la sparteina con l'acetofenone ed il benzofenone, formando dei prodotti il cui studio non è finito, ma che presentano spiccate proprietà colloidali.

(1) Gazz. chim., XLIV, I, 157 e 161.
(2) Gazz. chim., XLIV, I, 157
(3) Gazz. chim., XLIV, I, 162.
(4) Gazz. chim. XLIV, I, 246.
(5) Gazz. chim., XLIV, I, 246.

Anche importanti, quantunque in senso diverso sono i risultati che abbiamo ottenuto con la stricnina e con la narceina, e per i quali rimandiamo alla memoria speciale [1], pur facendo rilevare le caratteristiche del derivato ottenuto dalla stricnina.

Nel campo delle sostanze azotate abbiamo voluto esaminare anche il comportamento dei nitrili. Come abbiamo avuto occasione di dire, il benzonitrile non reagisce coi chetoni, si hanno invece risultati positivi col p.toluolonitrile; si forma il prodotto di addizione col benzofenone evidentemeute della struttura

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C \begin{cases} OH \\ CH_2.C_6H_4.CN \end{cases} \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

col meta la reazione è più stentata, e l'orto sembra che non reagisca.

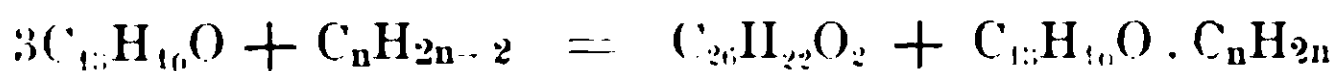
V.

Ma oltre alle reazioni che abbiamo illustrato, la trimetilenica, cioè, l'enolica e quella della formazione degli idrocarburi doppi, in altro modo possono gl'idrocarburi e taluni dei loro derivati, reagire coi chetoni. Di questa quarta reazione che ha luogo di preferenza con le paraffine e con sostanze della serie grassa, ci siamo pure occupati nella Nota preliminare del febbraio 1909; ma non ci è riuscito di definirla in modo preciso, come abbiamo fatto per le altre.

È bene premettere intanto che Ciamician e Silber che hanno più volte insistito sul fatto che la trasformazione del benzofenone in pinacone, per l'azione dell'alcool, è completa e che il benzofenone si riduce completamente in benzopinacone [2] si sono più tardi avveduti che nella riduzione del benzofenone con l'etere sfuggiva alla reazione principale una parte del benzofenone, e nel maggio 1911 trovarono il fatto *rimarchevole* che l'etere col benzofenone dia un prodotto di addizione [3] quando noi sino dall'ottobre del 1908 avevamo annunziato lo studio di questa reazione ed il risultato ottenuto [4]. Ma checchè sia di ciò le ricerche da noi compiute sulla riduzione del benzofenone con pentano,

[1] Gazz. chim., XLIV, II, 99.
[2] Rend. dei Lincei. 1901, 1, 98, e 1911, I, 724.
[3] Rend. dei Lincei, 1911, I, 724.
[4] Gazz. chim., 1909, I, 237 e Rend. 1909, I, 104.

ottano e decano, ci hanno convinto da un lato che in questo caso l'idrocarburo non si raddoppia, come col toluene ed i suoi omologhi, e dall'altro non ha luogo la reazione enolica; crediamo che nella reazione si formi un idrocarburo meno idrogenato, ma non siamo riusciti ad isolarlo, e solo con reazioni qualitative abbiamo constatato la presenza probabile di un idrocarburo a doppio legame; ma il prodotto principale, oltre il benzopinacone, è constantemente una sostanza resinosa vischiosa e trasparente; queste resine per composizione e peso molecolare si avvicinano ai composti di addizione del benzofenone con l'idrocarburo. Però tenendo presente la formazione del benzopinacone, con notevole costanza corrispondente ai due terzi del peso del chetone adoperato, e la constatazione della presenza di un oleifina nell'idrocarburo ricuperato, la ipotesi più probabile ci sembra quella che la reazione avvenga secondo lo schema seguente:

$$3C_{13}H_{10}O + C_nH_{2n-2} = C_{26}H_{22}O_2 + C_{13}H_{10}O . C_nH_{2n}$$

In altri termini una molecola di paraffina trasforma i due terzi del benzofenone in pinacone ed essa stessa in una molecola corrispondente di oleifina; questa si addiziona all'altro terzo del benzofenone formando un composto ossitrimetilenico.

Nè deve far meraviglia che con il pentano non si formi il composto che abbiamo ottenuto con l'amilene ed il benzofenone, perchè l'amilene da noi adoperato era il trimetiletilene, mentre il pentano era quello normale.

Anche gl'idrocarburi ciclici cioè il cicloessano e i suoi derivati metilico e dimetilico producono questa reazione [1]; ed è quindi presumibile che la resistenza a queste reazioni dell'idrogeno della benzina non si estenda ai composti ciclici più idrogenati.

Come le paraffine ed il cicloessano, si comportano gli ossidi dei radicali alcoolici, l'acetale ed altri eteri [2]. Esperienze in questo senso abbiamo accennato nella Nota del 7 febbraio 1909 e nella Introduzione a questi studi dell'ottobre 1908 [3], e con maggiori particolari abbiamo rese note nel fascicolo 3°-4° dell'annata 1910 della Gazzetta, pubblicato il 24 novembre 1910; ma ciò non ha impedito a Ciamician e Silber nella tornata del 21 maggio 1911 ai Lincei e con

(1) Gazz. chim. XXXIX, II, 420.
(2) Gazz. chim. XL, II, 327.
(3) Gazz. chim., XXXIX, I, 237.

data del 22 maggio ai Berichte di Berlino. cioè, molto tempo dopo, di trattare lo stesso argomento. come ripetizione di precedenti esperienze, senza curare di citarci, e senza accorgersi che le loro erano ripetizioni delle nostre esperienze e non continuazione delle loro. È poi notevole il fatto che Ciamician e Silber nella reazione fra benzofenone e ossido di etile ammettono che il composto si sia formato per la reazione enolica, con che resta a spiegare l'origine dell'idrogeno che trasforma il benzofenone in pinacone che pure si forma in grande quantità ; noi abbiamo invece ammesso per questo composto la struttura di un derivato ossitrimetilenico, e non crediamo ancora di dover mutare pensiero. Non avremmo forse insistito su questa dimenticanza veramente incomprensibile di Ciamician e Silber, se essi non ci avessero fatto colpa (1) di aver dimenticato di citarli in un *breve accenno* che abbiamo fatto della reazione fra benzofenone e benzaldeide. Potremmo dire a nostra giustificazione che della reazione non abbiamo fatto lo studio, tanto che ci è stato rimproverato che nemmeno abbiamo analizzato il prodotto, mentre abbiamo soltanto detto che ci sembrava *probabile* che si fosse formato il polimero della benzaldeide descritto dal Mascarelli. E se abbiamo sbagliato. ciò che resta ancora a provarsi, non tutta la colpa è nostra.

Ed invero Ciamician e Silber, nell'azione dell'alcool sulla benzaldeide hanno prima ottenuto una polvere bianca fusibile a 100-101° che hanno considerato come avente la formola quadrupla dell'idrobenzoino $4(C_{14}H_{14}O_4)$ (2) molto prossima, aggiungiamo noi, ad un polimero 8 volte dell'aldeide benzoica. Più tardi dalla benzaldeide sola, hanno ottenuto un prodotto bianco polverulento, fusibile a 125-130° della composizione e del peso molecolare 9 volte l'aldeide benzoica e che hanno dichiarato probabilmente identico al precedente (3); più tardi ancora hanno trovato che si formava in piccola quantità anche il trimero cristallino di Mascarelli fus. a 245-246°, ma insieme sempre come prodotto principale la resina che fusibile prima a 100-101°, in seguito a 125-130°, ora si fonde a 160-170°, e che ritenuta prima per un polimero fra 8 o 9 volte la benzaldeide, viene finalmente riconosciuta per un tetramero (4).

(1) Rend. dei Lincei, 6 giugno 1914.
(2) Rend. dei Lincei, 1901, I. 99.
(3) Rend. dei Lincei. 1903. I. 236.
(4) Rend. dei Lincei. 1909. I. 216.

Ora è evidente che non volendo ingolfarci in un argomento tanto fecondo di risultati, ci fossimo limitati ad un cenno, corretto dalla parola probabilmente. In ogni modo attendiamo la conferma della formazione in questa reazione del composto di una molecola di benzofenone con due di benzaldeide, che ci auguriamo ci verrà presto data da Ciamician e Silber.

Dobbiamo ancora una volta, rammentare che le reazioni sintetiche per azione della luce, da noi svolte in una serie di memorie pubblicate nel periodo di circa sei anni, debbono considerarsi come acquisite fino dalla data della prima Memoria che abbiamo chiamato Introduzione, nè vogliamo ciò dicendo far rimprovero a Ciamician e Silber se, preoccupati solo della proprietà riducente degli alcooli e della formazione da essi di composti aldeidici, si siano in principio lasciata sfuggire qualche osservazione più importante, e poscia venuti a conoscenza dei nostri risultati, prima di attendere la pubblicazione delle singole esperienze, abbiano cercato di trarne profitto. Ma è pure evidente che volendo discutere con noi di priorità bisogna riportarsi almeno a date anteriori al febbraio del 1909. Noi con ricerche bibliografiche fatte con la maggior cura di cui siamo capaci, abbiamo cercato di dare a ciascuno il suo, e siamo disposti a correggere le dimenticanze che ci verrammo indicate e gli errori in cui siamo incorsi, ma non permettiamo, almeno questa volta, che altri cerchi con artifizi di presentare sotto falsa luce il nostro lavoro.

VI.

Indipendentemente dalle ricerche che ci hanno condotto alle reazioni generali che abbiamo illustrato, intorno ad altri fatti dobbiamo attirare l'attenzione dei chimici.

1) Lo studio delle numerose resine sintetiche che abbiamo ottenuto, dà fondata speranza che possa servire anche a chiarire la formazione e la costituzione di talune resine naturali.

2) Le sostanze colloidi, con proprietà in così alto grado caratteristiche, ottenute dalla sparteina e dalla strienina preludiano a fatti importanti.

3) La trasformazione del pirone in un idrato di carbonio, così simile ai pentosani, merita attento studio.

4) La formazione di sostanze organiche azotate, per quanto

indefinite, per la riduzione dei nitrati alla luce in presenza di sostanze organiche, può diventare campo di ricerche fruttuose.

5) La sintesi della fotoacetofenina e dei suoi analoghi, quando sarà meglio chiarita, potrà servire a nuove e più ampie ricerche.

6) La possibilità d'introdurre negli alcaloidi vegetali, di grande attività fisiologica delle catene laterali complesse, può avere delle applicazioni farmacologiche non prive d'importanza.

VII.

Speriamo di essere riusciti, con questa nota riassuntiva, a mostrare che abbiamo documentato con sufficiente corredo di esperienze i risultati annunziati sin dalla nostra prima pubblicazione.

Io non credo che continuerò questi studi, ma non intendo con ciò precludermi la via a completare taluni argomenti ed a chiarirne altri.

Roma — Istituto Chimico della R. Università, 31 agosto 1914.

Le leghe binarie di rame-zinco e ternarie di rame-zinco-piombo.

Nota di N. PARRAVANO

Alle leghe ternarie di rame-zinco-piombo appartengono gli ottoni speciali al piombo, i quali sono di largo uso nella tecnica perchè possono essere facilmente laminati e lavorati al tornio.

Guillet si è occupato di alcuni ottoni industriali al piombo contenenti all'incirca dal 65 al 58 °/₀ di Cu. In un primo lavoro [1], l'autore francese ha ammesso che l'entrata del piombo negli ottoni abbia solo per effetto di suddividere, mescolandosi meccanicamente ad essi, i cristalli caratteristici degli ottoni, diminuendo così il numero e la grandezza dei grossi cristalli: in un secondo lavoro però [2] egli ha modificato alquanto queste conclusioni, affermando che sino a circa l'1 °/₀ il Pb entra in soluzione solida, e solo aggiungendone oltre l'1 °/₀ lo si ritrova nella lega allo stato libero.

[1] Révue de Métall., *2*, 100 (1905).
[2] Révue de Métall., *3*, 243 (1906).

Alcune osservazioni su leghe di rame. zinco e piombo ha più recentemente eseguito Carpenter [1] allo scopo di stabilire l'influenza che il piombo esercita sulla reazione di sdoppiamento $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$. che si compie a 470°.

Scopo delle presenti ricerche è di dare nel suo insieme il diagramma di fusione di questo sistema ternario che si presenta, come vedremo, interessante per la presenza di una estesa lacuna liquida, e di decidere se, al pari di quel che fanno altri metalli pure adoperati per preparare ottoni speciali, come Al, Mn, Sn, ecc., il piombo entra o no a far parte delle soluzioni solide di Cu e Zn.

(Con C. Mazzetti e R. Moretti)

Leghe binarie.

Le leghe di Cu-Pb e Zn-Pb sono state accuratamente studiate, e i diagrammi di fusione relativi sono abbastanza semplici. Le due serie sono caratterizzate dalla presenza di una lacuna liquida che nel caso di Cu-Pb va da circa 36 a 85 % di Pb [2], e nel caso di Zn-Pb da 0,5 a 96,6 % di Pb [3]. Le temperature dei due equilibri invarianti con due liquidi sono rispettivamente 962° e 418°, quelle dei due eutettici 326° e 317°: l'eutettico di Cu-Pb coincide perciò praticamente con Pb, e quello di Zn-Pb contiene appena 1 % di Zn.

Circa la natura dei solidi che si separano, nel caso di Cu-Pb Friedrich e Léroux [4] ammettono la separazione di Cu puro o quasi e di Pb puro; nel caso di Zn-Pb si hanno parimenti i due metalli puri [5].

Le leghe di rame e zinco presentano nel caso nostro l'interesse maggiore. Esse sono caratterizzate — al pari delle leghe di Fe-C e Cu-Sn che assieme agli ottoni sono le più adoperate in pratica — da una notevole complessità di comportamento.

La storia delle ricerche accurate eseguite sull'argomento è stata fatta più volte, e una estesa bibliografia al riguardo chi ne ha inte-

(1) Révue de Métall., *10*, 457 (1913).
(2) Vedi Gazz. Chim. it., *44*, II, 375 (1914).
(3) Guertler, Metallographie, I Bd., 558; Arnemann, Metallurgie, 7. 204 (1910).
(4) Metall., *4*, 301 (1907).
(5) Guertler, loc. cit., 559.

resse può trovarla in un lavoro piuttosto recente del Tafel [1]. Mi limiterò perciò a ricordarne soltanto alcuni tratti principali.

Il primo diagramma di fusione fu dato da Roberts Austen [2], il quale però non diede una spiegazione sufficientemente chiara dei fenomeni da lui osservati. Fu Shepherd, nel 1904 [3], che pubblicò estese ricerche micrografiche sull'argomento, e il suo diagramma si trova anche oggi generalmente riprodotto nei trattati. Varie correzioni al diagramma di Shepherd hanno apportato in seguito prima Tafel (loc. cit.) e poi Carpenter e Edwards [4]. Ricorderò qui brevemente le ricerche di questi ultimi autori inglesi, perchè, malgrado l'alto interesse e la sicurezza che esse presentano per la precisione sperimentale, non si trovano rammentate neppure in trattati recenti e sotto tanti aspetti reputatissimi [5].

Roberts Austen, nelle sue classiche ricerche, aveva rilevato l'esistenza di un effetto termico sulle curve di raffreddamento delle leghe fra 63-40 % Cu. Questo effetto non era stato più notato dagli autori che in seguito si erano occupati della questione, e di esso non si trova perciò traccia nel diagramma Cu-Zn generalmente accettato sino a due anni fa. Gli AA. inglesi hanno ripreso con molta accuratezza lo studio dei fenomeni che si verificano tra 60-40 % Cu, e sono arrivati alla conclusione che le curve di smistamento di β si incontrano a 470° dove si produce una trasformazione $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$ [6]. Il costituente β, al di sotto di 470°, deve essere perciò considerato come un miscuglio uniforme di $\alpha + \gamma$. La struttura di β è però quanto mai stabile: neppure con una ricottura di sei settimane a 445° una lega che ha esattamente la composizione eutettoide dimostra tendenza apprezzabile all'agglomerazione di α e di γ.

(1) Metall., *5*, 349, 375 (1908).

(2) Engineering, *63*, 220, 253 (1897).

(3) J. Phys. Chem., *8*, 421 (1904).

(4) J. Inst. Metals, *5*, 127 (1911); vedi pure: Int. Zeit. Metall., *2*, 129, (1912). Le leghe ricche di zinco sono state studiate recentemente da Arnemann [Metallurgie, 7, 201 (1910)].

(5) Desch, Metallographie, deutsch von F. Caspari, Barth, Leipzig (1914): Tammann, Lehrbuch der Metallographie, Voss, Leipzig (1914).

(6) Lo stesso Carpenter [Int. Zeit. für Metallographie, *3*, 145 (1913)], ha mostrato che una trasformazione simile si compie nelle leghe di Ag-Zn, e probabilmente anche in quelle di Ag-Cd (vedi anche Guertler, loc. cit., pag. 495).

N. d'ordine	Contenuto in Cu in percento in peso	Separazione di α Inizio	Separazione di α Fine	Trasformazione di α	Trasformazione di α Durate	Separazione di β Inizio	Separazione di β Fine	Scomposizione di β	Trasfo d
	100	1084°	—	—	—	—	—	—	—
6	94,15	1055	1040°	—	—	—	—		—
5	90.17	1040	1015	—	—	—	—	—	—
4	87,17	1030	1002	—	—	—	—	—	—
0	86,64	1025	1000	—	—	—	—	—	—
3	80,91	1010	980	—	—		—	—	—
2	79,81	998	965	—	—	—	—	—	—
8	77,80	992	962	—	—	—	—	—	—
1	75.20	981	940	—	—	—	—	—	—
38	70,18	958	—	905°	—	—	—	—	—
39	67.31	935	—	905	60″	—	—	—	—
7	64,50	925	—	905	190	—	—	—	—
41	64,15	920	—	908	200	—	—	—	—
6	63,82	912	—	908	260	—	—	—	—
32	62,92	917	—	907	280	—	—	480°	—
5	60.48	—	—	905	—	—	—	—	—
2	59,23	—	—	—	—	900°	895°	—	—
1	54,45	—	—	—	—	890	885	460	—
45	51,89	—	—	—	—	885	876	—	—
4	49,54	—	—	—	—	880	873	470	—
31	48,90	—	—	—	—	878	868	—	—
30	45,20	—	—	—	—	867	847	470	—
46	42,51	—	—	—	—	858	—	470	838°
3	42,04	—	—	—	—	856	—	—	838
29	39,16	—	—	—	—	837	—	—	—
2	38,34	—	—	—	—	835	—	—	—
1	34.41	—	—	—	—	—	—	—	—
47	33.65	—	—	—	—	—	—	—	—
48	30,84	—	—	—	—	—	—	—	—
49	29.19	—	—	—	—	—	—	—	—
53	29.39	—	—	—	—	—	—	—	—
33	27,54	—	—	—	—	—	—	—	—
7	25.84	—	—	—	—	—	—	—	—
8	22,85	—	—	—	—	—	—	—	—
34	22.05	—	—	—	—	—	—	—	—
7	19,88	—	—	—	—	—	—	—	—
0	17.61	—	—	—	—	—	—	—	—
1	15,13	—	—	—	—	—	—	—	—
0	13,91	—	—	—	—	—	—	—	—
1	9,63	—	—	—	—	—	—	—	—
3	8,33	—	—	—	—	—	—	—	—
4	6,15	—	—	—	—	—	—	—	—
5	4,25	—	—	—	—	—	—	—	—
7	3,60	—	—	—	—	—	—	—	—

e	Trasformazione di γ	Durate	Separazione di δ	Scomposizione di δ	Durate	Trasformazione di δ	Tempo	Separazione di ε	Taasformazione di ε	Tempo	Separaz.
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	700°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	697	60″	—	545°	80″	—	—	—	—	—	—
	690	50	—	550	100	—	—	—	—	—	—
	700	40	—	535	70	590°	110″	—	—	—	—
	700	30	—	545	50	580	160	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	600	210	—	—	—	—
	—	—	680°	—	—	595	240	—	—	—	—
	—	—	650	—	—	598	150	—	—	—	—
	—	—	640	—	—	598	90	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	580°	428°	200″	—
	—	—	—	—	—	—	—	550	425	330	—
	—	—	—	—	—	—	—	520	427	480	—
	—	—	—	—	—	—	—	490	425	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	450	425	—	—

Questo punto critico a 470° esiste all'incirca fra il 28 ed il 40 % di Zn: la trasformazione che si compie in corrispondenza di esso dà luogo ad un metallo fragile per la presenza di γ. Al costituente γ che così si origina si può attribuire la corrosione dei tubi dei condensatori delle macchine marine ed il fenomeno noto col nome di cristallizzazione dell'ottone.

Le ricerche dei vari autori ricordati hanno chiarito nei suoi tratti essenziali il diagramma delle leghe di Cu-Zn. Restano però ancora varie questioni da precisare, e ad esse ho creduto opportuno rivolgere l'attenzione prima di passare allo studio delle leghe ternarie.

Ho perciò ripetuto l'esame dell'intero diagramma Cu-Zn.

Nella tabella 1 sono riportati i risultati delle esperienze. Queste sono state eseguite su 100 grammi di lega che veniva fusa e lasciata raffreddare in forno a resistenza di nichel in crogiuolo di terra refrattaria. Ad evitare ossidazione si proteggeva la lega con uno strato di polvere di carbone.

Le letture sono state fatte di 10″ in 10″.

I metalli adoperati sono stati rame elettrolitico e zinco puro « pro analisi » di Merck.

Le composizioni attribuite alle leghe sono dedotte dalla determinazione analitica del rame. Tafel e Guertler insistono molto sulla non omogeneità di composizione dei masselli ottenuti nella maniera abituale di sperimentare per la determinazione di curve di raffreddamento: noi abbiamo perciò analizzato campioni di metallo presi nell'interno dei masselli in vicinanza del tubo di difesa della pinza, per tutta l'altezza del massello.

Tafel ha calcolato la composizione delle sue leghe pesandole prima e dopo l'esperienza ed attribuendo tutta la perdita di peso allo zinco. Il nostro modo di operare porta certamente ad una composizione media più esatta. Si potrebbe solo obiettare che, per la volatilità dello zinco, i nostri masselli potevano non avere nell'interno la stessa composizione che verso l'esterno, come appunto succedeva allo Shepherd; ma mentre lo Shepherd ricuoceva i suoi masselli per delle settimane, le nostre esperienze non duravano più di un'ora.

I valori riportati nella tabella 1 sono le medie di non meno di due determinazioni concordanti.

Con i dati della tabella si è costruito il diagramma della fig. 1.

Le curve di saturazione delle soluzioni solide in funzione della temperatura sono prese dal diagramma di Shepherd, le cui determinazioni micrografiche sono indubbiamente le più esatte; solo per la soluzione β sono riportate le curve di smistamento di Carpenter e Edwards.

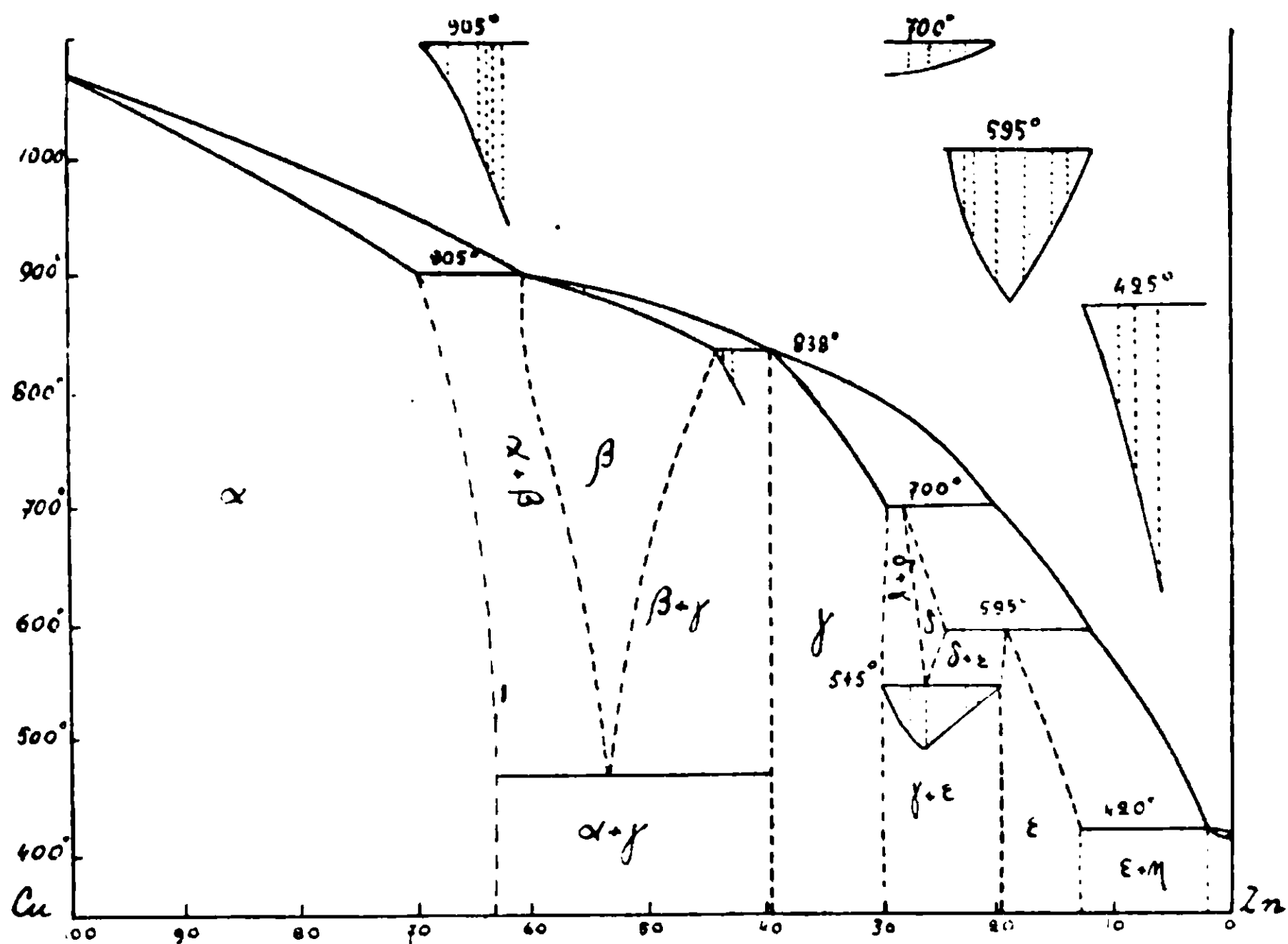



Fig. 1.

Il nostro diagramma differisce dai precedenti soltanto nei riguardi delle orizzontali di equilibrio a 905°, 838°, 700°, 595°, 545°, 425°. Noi abbiamo tenuto rigoroso conto delle durate di reazione alle temperature indicate, e abbiamo stabilito a mezzo di esse le caratteristiche delle orizzontali in questione.

Il limite di saturazione di α alla temperatura di 905° è di 29,5 % di Zn, e si ricava bene dai tempi di arresto.

Sia la lega Nr. 5 che la Nr. 12 solidificano completamente a temperatura quasi costante e poco differente nei due casi: perciò l'inizio della separazione di β a 39,5 % Zn non è dedotto dai tempi di arresto a 908°, ma dall'intersezione dell'orizzontale di formazione di β con la curva iniziale di solidificazione, la quale, in corrispondenza dell'intersezione, presenta un gomito evidente.

Le leghe Nr. 42, 44, solidificano in uno strettissimo intervallo di temperatura (circa 5°); le due curve di liquidus e di solidus sono perciò in questo tratto molto avvicinate, a differenza di quanto si trova generalmente ammesso. L'intervallo di solidificazione cresce nella 45, nella 4, nella 31 e nella 30, e le curve di raffreddamento della 46 e della 3 presentano nettamente un intervallo di separazione primaria e un arresto. Perciò a 838°, l'orizzontale di formazione di γ, non ammessa da Tafel, esiste invece realmente.

Dalle durate di arresto a 838° delle leghe 46 e 3, si ricava per il limite di saturazione di β il valore di 57 % di Zn.

Le leghe Nr. 29 e 2 solidificano entrambe quasi alla stessa temperatura, e questa praticamente si mantiene costante durante tutto il tempo di solidificazione: perciò, come prima per β, anche qui l'inizio della curva di separazione di γ è ricavato a circa 61 % Zn dall'intersezione della orizzontale a 838° con la curva di inizio di solidificazione.

L'estensione della orizzontale a 700°, corrispondente alla formazione di δ, risulta senz'altro dai tempi di arresto. Oltre la lega Nr. 49 a 29,19 % Cu ne abbiamo studiato un'altra, la Nr. 53, con 29,39 % Cu; mentre la prima presenta a circa 700° un ritardo nel raffreddamento nettamente visibile, sebbene non misurabile, nella curva della seconda non si può più nulla constatare. L'estremo della orizzontale è perciò a circa 29,5 %, e l'arresto massimo a 27,5 % Cu.

Anche le caratteristiche dell'orizzontale a 595° corrispondente alla formazione di ε risultano molto nettamente dalle esperienze: l'estremo verso Cu è a circa 24 % Cu, e il massimo a cui corrisponde la composizione di ε a quella temperatura è a 17,5 % Cu.

Gli effetti termici a 595° e a 545° sono forti, a differenza di quelli a 700° che sono piuttosto deboli; la formazione di ε e la scomposizione di δ avvengono perciò con sviluppi di calore superiori a quello di formazione di δ.

Gli estremi della orizzontale a 545° sono a 30 e a 19 % di Cu. Il punto eutettoide di scomposizione di δ è a circa 26 % Cu.

Shepherd, come si è detto, aveva trovato a circa 450° l'orizzontale corrispondente allo sdoppiamento eutettoide $\delta \rightarrow \gamma + \varepsilon$; Tafel invece a 550°. D'accordo con quest'ultimo, malgrado egli abbia lavorato con 30 gr. di lega e Shepherd con 1 kgr., noi la troviamo pure a 545°. Probabilmente, malgrado le condizioni sperimentali di She-

pherd apparentemente migliori di quelle di Tafel e delle nostre, le impurezze dei materiali adoperati dall'autore americano lo hanno portato a valori di temperatura troppo bassi [1].

Tafel — e prima di lui anche Shepherd — aveva trovato per δ un campo di esistenza più spinto verso Zn di quel che non sia disegnato nel nostro diagramma, e questo perchè risultava dalle sue esperienze che, procedendo verso il Cu, la temperatura di trasformazione di δ, 595°, si andava successivamente abbassando fino ad arrivare a 545°, temperatura di sdoppiamento di δ. I fenomeni che in questo intervallo di concentrazioni noi abbiamo osservato sono molto netti e differiscono da quelli trovati da Tafel. Le temperature dell'orizzontale a 595° hanno tutte sensibilmente lo stesso valore, e un abbassamento graduale a 545° non lo abbiamo osservato: le leghe Nr. 18 e 34 presentano nettissime le due fermate a 595° e a 545°, mentre le Nr. 17 e 33 presentano solo un arresto a 545°. Sostanzialmente, la differenza fra i risultati nostri e quelli di Tafel è che, mentre questi per una lega a 22,3 Cu °/₀ trova una sola temperatura critica a 590°, noi per due leghe, una a 22,85 °/₀ e una a 22,05 °/₀ ne troviamo due, una a 590° e un'altra, nettissima, a 545°.

A Tafel non era riuscito neppure otticamente di dimostrare se la orizzontale eutettica a 545° si continuasse o no dal punto eutettoide verso lo Zn; l'esattezza dell'interpretazione nostra in questo intervallo di concentrazione — che del resto si accorda con quella di Shepherd — è invece dimostrata anche dall'esame microscopico delle leghe fra 30 e 20 °/₀ Cu. Le leghe fra 30 e circa 26 sono costituite di γ primario e eutettoide; quelle fra circa 26 e 20 di ε primario ed eutettoide. Nella tavola I sono riportati alcuni microfotogrammi di leghe di questo campo, i quali confermano le nostre affermazioni. L'attacco è stato fatto in tutte con acido nitrico diluito. La struttura dell'eutettico è ben visibile nelle leghe in cui il costituente primario è γ, come è nelle fig. 1, 2, 3 che si riferiscono rispettivamente alle leghe con 29,39, 27,54, 25,84 °/₀ Cu: meno visibile nelle leghe in cui il costituente primario è ε, come nelle fig. 4 e 5 che si riferiscono alle leghe con 22,85 e 22,05 °/₀ Cu. Nel microfotogramma della lega con 22,05 (fig. 4) si ritrova nettamente la struttura eutettoide; in quello della lega con 22,85 (fig. 5) invece, solo in qualche punto qua e là.

[1] Guertler, Metallogr., pag. 462.

mentre nella massima parte il γ si trova raggruppato in strisce brillanti.

Certo è curiosa la tendenza che il γ che si separa in corrispondenza dell'eutettoide ha a raggrupparsi tanto da far sparire alcune volte la struttura eutettoide caratteristica; ma l'aver ritrovato questa nella lega Nr. 34 e in vari punti della Nr. 18 dimostra che si è pienamente autorizzati a prolungare l'orizzontale a 545° verso lo Zn, come appunto provano gli effetti termici di cui si è sopra parlato.

L'orizzontale di formazione di η a 425° è fra circa 13 e 3 % Cu. L'estremo a 13 è ricavato dai tempi di arresto.

Fra il 63 e il 39 % Cu, come si vede dai numeri riportati nella tabella, noi abbiamo ritrovato a 470° circa l'effetto termico, scoperto da Roberts Austen e non più ritrovato nè da Shepherd nè da Tafel, dovuto allo sdoppiamento eutettoide di β in $\alpha + \gamma$. Pur avendo di nuovo stabilito l'esistenza di questo effetto termico, non è stato possibile misurarne l'entità sulle diverse curve di raffreddamento e quindi costruire un diagramma dei tempi di arresto da cui dedurre gli estremi dell'orizzontale e la composizione del miscuglio eutettoide. Le ricerche di Carpenter e collaboratori sono però tanto precise su questo punto, da non esservi bisogno di conferma.

La questione se i vari costituenti degli ottoni, o quali di essi, siano composti chimici definiti [1] non l'abbiamo presa in esame, sia perchè non aveva ai nostri scopi un interesse diretto, sia perchè non è col semplice diagramma di fusione che si può risolvere. Occorrono altre considerazioni energetiche, delle quali conto tornare a discutere in avvenire.

Nel diagramma dato dal Guertler, tenendo conto della trasformazione allotropica generalmente ammessa per lo Zn a 360°, è tracciata una curva di trasformazione di η. Ricerche recentissime di Benedicks e Arpi [2] hanno però dimostrato la non esistenza del supposto fenomeno di allotropia dello zinco, e perciò viene a mancare qualunque base per tracciare la detta curva di trasformazione.

---

(1) Vedi Tafel, loc. cit.: Bornemann, Metallurgie. 6, 247 (1909); Puschin e Riaschsky, Zeit. Anorg. Ch., 82, 50 (1913).

(2) Zeit. Anorg. Ch., 88, 237 (1914).

Leghe ternarie.

Le leghe ternarie di Cu-Zn-Pb, sono interessanti dal punto di vista teorico per la lacuna liquida di miscibilità che in esse compare. Per chiarirne il comportamento, e spiegare nello stesso tempo le ragioni per cui i risultati sperimentali sono stati raggruppati nella maniera che risulta dalle tabelle, illustrerò alcuni schemi teorici. A questo modo diventerà senz'altro comprensibile il comportamento delle nostre leghe ternarie.

Le reazioni che si compiono in corrispondenza delle orizzontali di equilibrio invariante lungo la curva di fusione delle leghe di Cu-Zn si possono ritenere tutte della stessa natura. Limiteremo perciò la discussione al caso più complicato che si presenta e che è dato dalle leghe fra il 19 e 25 $^0/_0$ di Cu, nelle quali, dopo una prima trasformazione di γ in δ a 700°, se ne verifica a 595° una seconda, quella di δ in ε.

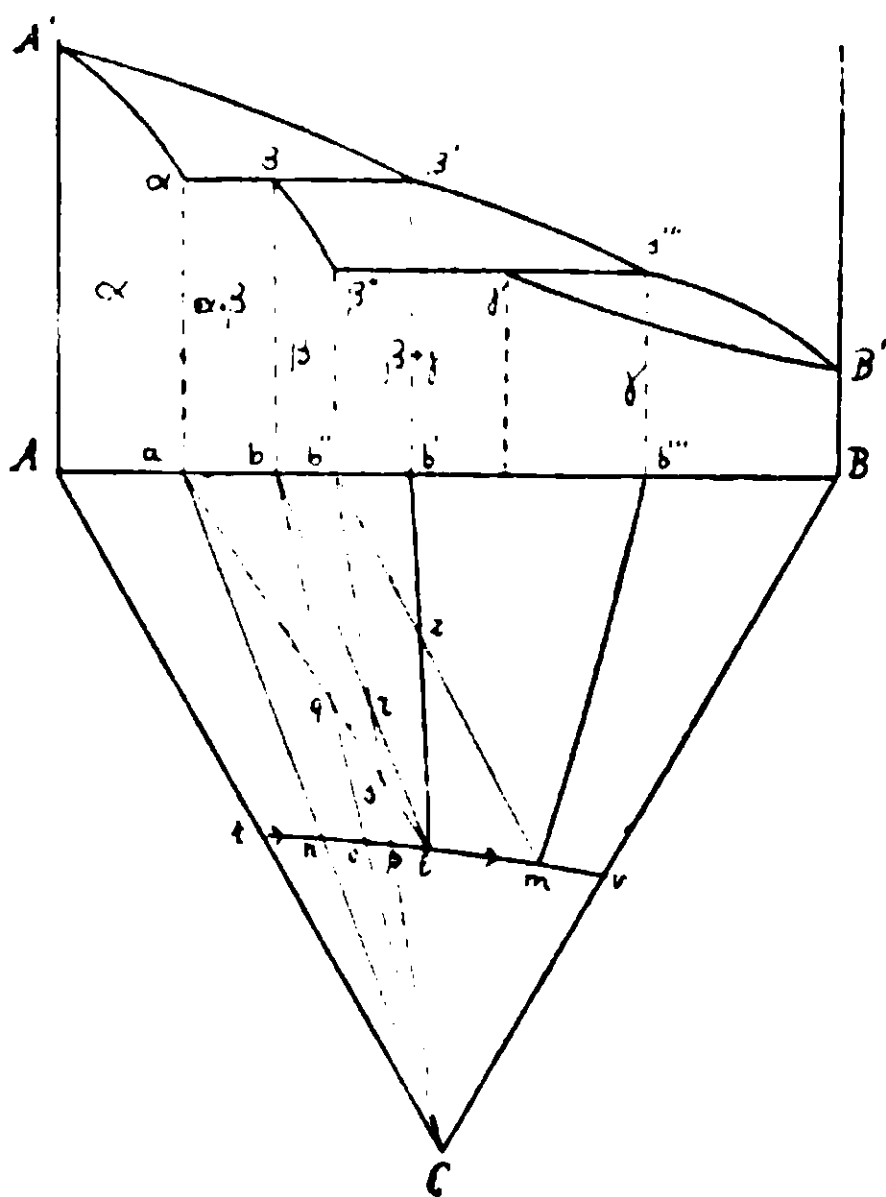



FIG. 2.

Incominceremo col supporre che uno dei sistemi binari limit sia del tipo rappresentato da AB in fig. 2, e che gli altri due, AC e BC, presentino miscibilità liquida completa e semplice eutettico. Stabiliremo poi quali modificazioni intervengono ammettendo in AC e BC una miscibilità liquida parziale che interessi nell'interno tutto il triangolo (fig. 3), ed infine, supponendo che la curva univariante tv (fig. 3) si sposti tanto verso C da coincidere praticamente

con esso (fig. 4) — come appunto si verifica nelle leghe di Cu-Zn-Pb — dedurremo la maniera di comportarsi delle nostre leghe ternarie.

Siccome si è trovato — come si vedrà in seguito — che le temperature degli equilibri invarianti binari della serie Cu-Zn si abbassano di pochissimo — di qualche grado appena — lungo le curve univarianti ternarie nella quasi totalità del percorso di queste, ammetteremo che i solidi binari limiti delle serie α, β, γ non varino di composizione coll'abbassarsi della temperatura. Del resto, se anche così non fosse, sarebbe facile variare opportunamente le considerazioni che andrò ad esporre.

Quando si ha miscibilità completa allo stato liquido, la solidificazione procede nella maniera descritta da Sahmen e Vegesack [1] in tutti i miscugli tranne che in quelli dell'area b''b'C nei quali, dopo la trasformazione di α in β, si ha quella di β in γ. Possiamo però stabilire facilmente quel che qui avviene.

Consideriamo solo i miscugli dell'area b'b''pl, e trascuriamo — come trascureremo anche in seguito — i miscugli dell'area di separazione primaria di C, sia perchè per essi si può dedurre per analogia il modo di comportarsi, e sia ancora perchè essi, come vedremo, non presentano nessun interesse nel caso delle leghe di Cu-Zn-Pb di cui ci occupiamo.

Dopo la separazione primaria di α, questi miscugli presentano il primo intervallo di trasformazione (di α in β) o sulla curva di equilibrio univariante b'l o nel punto invariante l, e quindi un secondo intervallo di trasformazione (di β in γ) o sulla curva univariante b'''m o nel punto invariante m.

Più dettagliatamente possiamo fare la seguente distinzione. I miscugli dell'area psl, dopo la separazione di α, arrivano prima sulla tl dove separano α + C, e quindi in l dove α si trasforma in β: compiutasi la trasformazione, continuano a solidificare lungo la lm separando β + C, finchè arrivano in m, dove β si trasforma in γ.

I miscugli dell'area rsl, dopo la separazione primaria di α, arrivano sulla b'l, dove si inizia la trasformazione di α in β. La trasformazione continua lungo la b'l fino in l dove essa si completa nel mentre si separa anche C. Compiutasi la trasformazione, la solidificazione continua con separazione di β + C lungo la lm fino in m, dove β si trasforma in γ.

[1] Zeit Phys. Ch., 59, 280 (1907).

I miscugli dell'area b''rlz separano dapprima α, e arrivano poi sulla b'l, lungo la quale si inizia e si completa la trasformazione di α in β. Compiutasi la trasformazione, il liquido abbandona la b'l, passa nel campo di separazione primaria di β, ed arriva quindi sulla lm dove si separa $\beta + C$. Seguendo la lm, il liquido perviene in m. dove β si trasforma in γ.

I miscugli infine del campo b''b'z, dopo aver abbandonato la curva b'l e separato primariamente β, pervengono sulla b'''m, dov β incomincia a trasformarsi in γ. La trasformazione continua lungo la b'''m e si completa in m, dove si separa anche C.

Di questa maniera di solidificare dei miscugli dei diversi campi, ci si può rendere facilmente ragione tenendo conto di quanto è stato indicato in lavori precedenti.

Quali modificazioni la presenza della lacuna liquida apporta a quanto si è finora esposto?

In un sistema ternario, a pressione costante, due liquidi e due solidi coesistenti rappresentano un sistema in equilibrio invariante. Perciò, là dove la linea limite della lacuna taglia le linee di equilibrio univariante si hanno nell'interno del triangolo punti di equilibrio invariante; la lacuna liquida perciò importa l'esistenza di miscugli che, prima di arrivare in l o in m, vengono durante la solidificazione a trovarsi in equilibrio invariante.

Consideriamo soltanto i miscugli compresi fra AB e $\lambda'\mu'$ (fig. 3), e trascuriamo gli altri per le ragioni sopra indicate. Nei riguardi della lacuna liquida possiamo distinguerne due specie: quelli che solidificando pervengono sopra una retta di coniugazione oo', $o_1o'_1$, e quelli che non vi pervengono. La maniera di solidificare di questi ultimi si differenzia da quella degli analoghi illustrati nella fig. precedente solo per il fatto che il liquido in un certo intervallo viene a trovarsi diviso in due strati; durante questo intervallo perciò esso segue un cammino ideale nell'interno della zona di lacuna, nel senso che le composizioni che i due liquidi vanno successivamente assumendo sono date dai punti coniugati, sulle linee limiti della lacuna, delle successive rette di coniugazione della superficie rigata di lacuna.

I miscugli della prima specie appartengono, per ragioni ovvie e date le premesse fatte, ai due campi aoo'b, b''o'_1o_1c.

I miscugli del primo campo sono alla lor volta di due specie: quelli dell'area aoo', e quelli dell'area abo. I primi, pervenuti sulla no, si dividono in due strati e continuano a solidificare con cammino

ideale finchè il vertice di liquido giunge sulla oo'. Qui si inizia la trasformazione di α in β; le fasi presenti vengono così ad essere quattro, e, durante la solidificazione, la temperatura resta costante finchè il liquido o è scomparso. Quando questo è avvenuto, la solidificazione continua nella maniera che compete ai diversi campi secondo la ripartizione che se ne è fatta nello schema precedente.

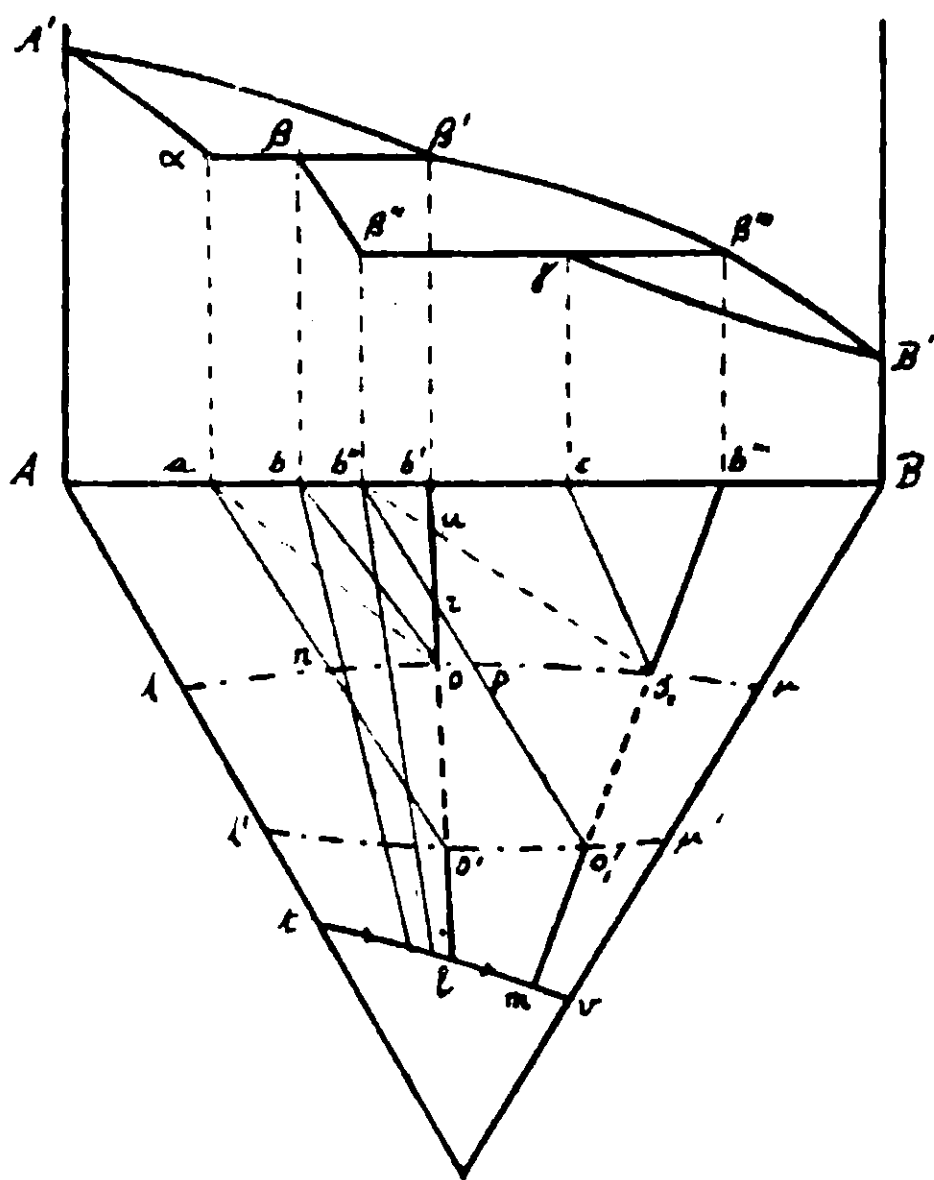



FIG. 3

I miscugli dell'area abo si differenziano dai precedenti per il solo fatto che essi arrivano prima sulla b'o dove incomincia la trasformazione di α in β, e seguendo la b'o arrivano in o, dove compaiono i due liquidi.

In maniera simile si comportano i miscugli del campo $b''o'_1o_1c$, che, come il precedente, può essere diviso in due sottocampi: $b''o_1o'_1$ e $b'co_1$, a seconda che i due strati liquidi compaiono prima che si nizi la trasformazione di β in γ, o dopo che questa si è già iniziata sulla $b'''o_1$.

Nelle leghe ternarie di Cu-Zn-Pb, come si è detto, intervengono delle condizioni di fatto che semplificano i fenomeni fin qui descritti. La lacuna liquida occupa una grandissima parte dell'area del triangolo e le due curve che la limitano sono molto vicine l'una al lato Cu-Zn, e l'altra al vertice Pb: inoltre, la curva univariante tv degli schemi precedenti viene a trovarsi nelle vicinanze immediate del

vertice Pb. In queste condizioni praticamente spariscono varii dei campi caratteristici sopra enumerati, e quelli che ancora si trovano sono praticamene individuati dalle congiungenti il vertice Pb (corrispondente a C in questi schemi) con le composizioni a, b, b''.... dei varii solidi e liquidi binari caratteristici.

Lo schema della fig. 4 illustra questo comportamento (la piccola figura in basso è un dettaglio ingrandito delle vicinanze del vertice C). I miscugli del campo abC si comportano come quelli del campo abq della fig. 2 con in più soltanto le complicazioni dovute alla lacuna liquida; quelli compresi in abr iniziano prima la trasformazione sulla b'o, e danno due liquidi solo quando sono arrivati in o, tutti gli altri invece iniziano la trasformazione dopo essersi già scissi in due liquidi. Essi finiscono di solidificare in C (1).

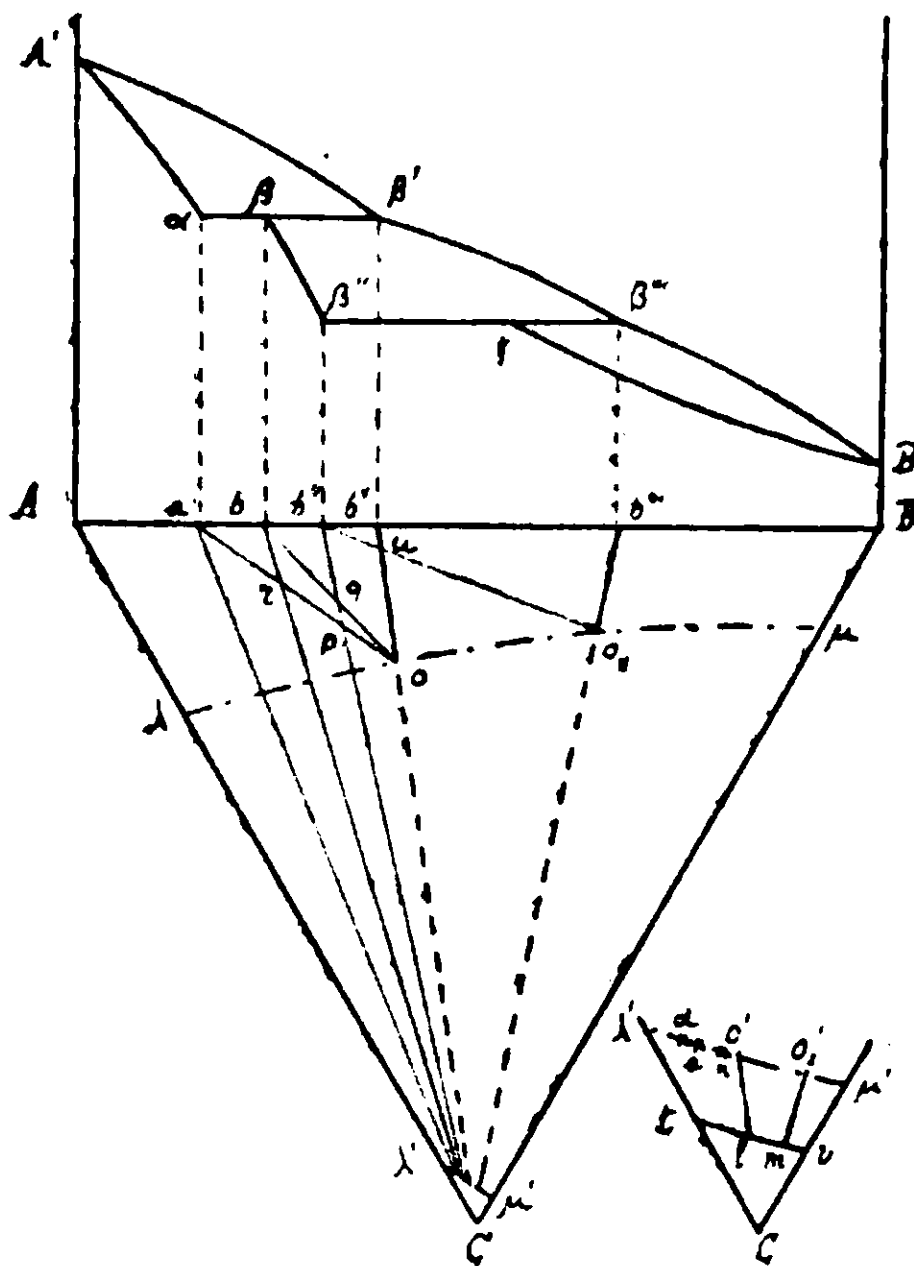



Fig. 4

I miscugli del campo bb''C si comportano come quelli del campo bb''r di fig. 2, al solito con le complicazioni dovute alla lacuna liquida: quelli dell'area rpC danno prima due liquidi, trasformano poi tutto l'α in β, e, sempre scissi in due liquidi, separano β, finchè uno dei liquidi scompare; essi finiscono di solidificare in C (sulla lm). I miscugli invece dell'area bb''pr prima completano o iniziano la trasformazione di α in β e poi danno due liquidi: e cioè quelli in bb''q si dividono in due strati dopo aver completata la separazione di α e

iniziata la primaria di β, e quelli in bopr lo fanno quando arrivano in o, e quindi prima di iniziare la separazione primaria di β.

I miscugli dell'area b''b'C si comportano come quelli dell'area b''b'z di fig. 2 con in più le complicazioni dovute alla lacuna. Quelli del campo poC separano prima α, danno poi due liquidi — se sono liquidi omogenei quando incominciano a solidificare, oppure incominciano a separare α essendo già scissi in due strati —, trasformano quindi α in β, e, sempre scissi in due liquidi, separano β, trasformano β in γ e finiscono di solidificare in C (m). Quelli invece del campo b''b'u danno due liquidi dopo aver iniziato sulla b'''o$_1$ la trasformazione di β in γ, quelli in b''uoq durante la separazione primaria di β, quelli infine in opq durante la trasformazione di α in β.

Nella individualizzazione di tutti questi campi di stato si è sempre indicato C come uno degli estremi di essi. Nel caso della fig. 4 invece gli estremi sono successivamente i tratti lm,mn,ns della $\lambda'\mu'$, e tutti i miscugli dell'area C$\lambda'\mu'$ hanno comportamento diverso da quanto è stato indicato. Praticamente però quest'area è tanto piccola che si può senz' altro indicare sempre C come estremo comune di tutti i campi.

Qui sono stati accennati solo alcuni dei comportamenti più caratteristici: il modo di solidificare dei miscugli di cui non si è parlato riuscirà però agevole dedurlo a chi ne abbia interesse.

Ma non tutte le reazioni che si compiono in corrispondenza delle orizzontali di equilibrio della serie Cu-Zn sono del tipo ammesso in questi schemi per il sistema AB. Quel che succede negli altri casi si può però facilmente ricavarlo da quanto si è detto finora quando si ammetta che in AB, β si sposti fino a coincidere quasi con β', e β'' si confonda con γ. Spariscono allora i campi bb''C, b''b'C e b'b'''C, e solo resta il campo abC separato per mezzo di una linea univariante dal campo b'''BC.

Dopo queste premesse possiamo ora passare senz'altro ad esporre i risultati delle esperienze sulle leghe ternarie.

Sono state studiate sette serie di leghe a contenuto costante di piombo, e cioè al 2, 4, 10, 15, 20, 30, 50 % di Pb.

Le esperienze sono state eseguite tutte con 100 gr. di metallo. Il rame e lo zinco erano gli stessi che per le leghe binarie; il piombo era puro di Kahlbaum.

Il dispositivo sperimentale era lo stesso che per gli ottoni.

I risultati sono esposti nelle tabelle che seguono.

TABELLA 2.

Sezione al 2 % di piombo.

N. d'ordine	Percentuale di Cu in peso	Temperat. iniziali di solidific.	Temperat. di formazione di due liquidi	Temperat. di trasformaz. di α in β	Temperat. di trasformaz. di β in γ	Temperat. di trasformaz. di γ in δ	Temperat. di trasformaz. di δ in ε	Temperat. di sdoppiamento di δ in γ + ε	Temperat. di trasformaz. di ε in η	Temperat. finali di solidific.
9	91,10	1039°	955°	—	—	—	—	—	—	327°
8	84,20	1017	950	—	—	—	—	—	—	»
7	77,30	987	935	—	—	—	—	—	—	»
6	70,40	950	907	—	—	—	—	—	—	»
70	65,00	930	898	906°	—	—	—	—	—	»
1	61,00	915	898	898	—	—	—	—	—	»
4	56,50	882	876	—	—	—	—	—	—	»
3	49,60	876	855	—	—	—	—	—	—	»
2	42,60	856	830	—	830°	—	—	—	—	»
71	39,00	834	825	—	825	—	—	—	—	»
34	36,50	826	818	—	—	—	—	—	—	»
35	22,30	732	705	—	—	697°	595°	540°	—	»
38	16,20	672	660	—	—	—	592	—	—	»
36	15,50	662	—	—	—	—	590	—	—	»
37	13,25	652	—	—	—	—	590	—	—	»
41	6,50	530	—	—	—	—	—	—	425°	»
42	3,25	490	—	—	—	—	—	—	425	»

TABELLA 3.

Sezione al 4 % di piombo

N. d'ordine	Percentuale di Cu in peso	Temperat. iniziali di solidific.	Temperat. di formazione di due liquidi	Temperat. di trasformaz. di α in β	Temperat. di trasformaz. di β in γ	Temperat. di trasformaz. di γ in δ	Temperat. di trasformaz. di δ in ε	Temperat. di sdoppiamento di δ in γ + ε	Temperat. di trasformaz. di ε in η	Temperat. finali di solidificaz.
15	89,10	1043°	955°	—	—	—	—	—	—	327°
14	74,12	979	937	—	—	—	—	—	—	»
72	70,00	952	919	—	—	—	—	—	—	»
73	65,00	930	895	905°	—	—	—	—	—	»
46	63,00	922	900	900	—	—	—	—	—	»
74	60,00	910	896	902	—	—	—	—	—	»
13	52,50	880	874	—	—	—	—	—	—	»
12	45,20	862	850	—	—	—	—	—	—	»
75	40,00	836	830	—	830°	—	—	—	—	»
11	37,90	832	826	—	830	—	—	—	—	»
10	33,90	820	812	—	—	—	—	—	—	»
43	28,30	795	785	—	—	—	—	—	—	»
44	24,80	760	—	—	—	700°	—	542°	—	»
45	21,00	720	—	—	—	700	592°	545	—	»
47	16 80	672	—	—	—	—	590	—	—	»
48	11,40	640	—	—	—	—	—	—	—	»
49	10,27	610	—	—	—	—	—	—	425°	»
50	8,30	580	—	—	—	—	—	—	425	»
51	3,10	480	—	—	—	—	—	—	425	»

Tabella 4.

Sezione al 10 % di piombo

N. d'ordine	Percentuale di Cu in peso	Temperat. iniziali di solidific.	Temperat. di formazione di due liquidi	Temperat. di trasformaz. di α in β	Temperat. di trasformaz. di β in γ	Temperat. di trasformaz. di γ in δ	Temperat. di trasformaz. di δ in ε	Temperat. di sdoppiamento di δ in $\gamma + \varepsilon$	Temperat. di trasformaz. di ε in η	Temperat. finali di solidific.
22	82,80	1021°	955°	—	—	—	—	—	—	327°
21	75,50	994	950	—	—	—	—	—	—	»
20	68,30	955	943	—	—	—	—	—	—	»
76	62,00	932	904	904°	—	—	—	—	—	»
19	60,90	928	904	904	—	—	—	—	—	»
60	58,00	920	898	898	—	—	—	—	—	»
77	56,00	905	896	900	—	—	—	—	—	»
18	46,50	875	870	—	—	—	—	—	—	»
17	39,20	852	837	—	—	—	—	—	—	»
61	36,60	832	828	—	828°	—	—	—	—	»
16	31,90	823	—	—	—	—	—	—	—	»
53	22,10	755	—	—	-	700°	—	545°	—	»
64	20,00	732	—	—	—	700	598°	545	—	»
54	18,40	720	—	—	—	—	—	—	—	»
55	15,40	680	—	—	—	—	590	—	—	»
56	12,90	645	—	—	—	—	595	—	—	»
57	9,70	605	—	—	—	—	—	—	425°	»
58	6,60	570	—	—	—	—	—	—	425	»

TABELLA 5.

Sezione al 15 °/₀ di piombo

N. d'ordine	Percentuale di Cu in peso	Temperat. iniziali di solidific.	Temperat. di formazione di due liquidi	Temperat. di trasformaz. di α in β	Temperat. di trasformaz. di β in γ	Temperat. di trasformaz. di γ in δ	Temperat. di trasformaz. di δ in ε	Temperat. di sdoppiamento di δ in $\gamma + \varepsilon$	Temperat. di trasformaz. di ε in η	Temperat. finali di solidific.
28	77,72	1010°	955°	—	—	—	—	—	—	327°
78	73,02	994	952	—	—	—	—	—	—	»
27	70.44	975	950	—	—	—	—	—	—	»
79	68,00	960	944	—	—	—	—	—	—	»
26	63,16	945	934	—	—	—	—	—	—	»
80	59,50	930	910	—	—	—	—	—	—	»
65	57,30	922	905	905°	—	—	—	—	—	»
81	55,00	915	894	894	—	—	—	—	—	»
25	46,12	885	880	—	—	—	—	—	—	»
83	40,00	865	—	—	—	—	—	—	—	
24	34,46	838	—	—	828°	—	—	—	—	»
85	33,25	830	—	—	—	—	—	—	—	»
86	27,20	810	—	—	—	—	—	—	—	»
67	24,10	775	—	—	—	700°	—	550°	—	»
87	21,25	760	—	—	—	700	—	546	—	»
68	19,00	738	—	—	—	700	600°	548	—	»
88	17,00	710	—	—	—		602	—	—	»
89	12,75	665	—	—	—	—	592	—	—	»
90	8,50	605	—	—	—	—	—	—	425°	»
91	4,25	510	—	—	—	—	—	—	425	»

TABELLA 6.

Sezione al 20 % di piombo

N. d'ordine	Percentuale di Cu in peso	Temperat. iniziali di solidific.	Temperat. di formazione di due liquidi	Temperat. di trasformaz. di α in β	Temperat. di trasformaz. di β in γ	Temperat. di trasformaz. di γ in δ	Temperat. di trasformaz. di δ in ε	Temperat. di sdoppiamento di δ in $\gamma + \varepsilon$	Temperat. di trasformaz. di ε in η	Temperat. finali di solidific.
92	72,00	998°	960°	—	—	—	—	—	—	327°
93	64,00	953	948	—	—	—	—	—	—	»
94	56,00	926	915	—	—	—	—	—	—	»
69	53,30	914	905	898°	—	—	—	—	—	»
31	50,90	908	902	898	—	—	—	—	—	»
95	48,00	890	—	—	—	—	—	—	—	»
96	44,00	876	—	—	—	—	—	—	—	»
97	38,40	858	—	—	—	—	—	—	—	»
98	34,40	836	—	—	—	—	—	—	—	»
99	31,20	822	—	—	—	—	—	—	—	»
29	29,00	820	—	—	—	—	—	—	—	»
100	25,60	805	—	—	—	—	—	—	—	»
101	20.00	768	—	—	—	700°	—	548°	—	»
130	18,30	746	—	—	—	700	592°	546	—	»
102	16,00	700	—	—	—	—	595	—	—	»
103	12,00	660	—	—	—	—	—	—	—	»
104	8.00	600	—	—	—	—	—	—	425°	»
105	5,00	550	—	—	—	—	—	—	425	»
59	3.30	520	—	—	—	—	—	—	425	»

TABELLA 7.

Sezione al 30 % di piombo

N. d'ordine	Percentuale di Cu in peso	Temperat. iniziali di solidific.	Temperat. di formazione di due liquidi	Temperat. di trasformaz. di α in β	Temperat. di trasformaz. di β in γ	Temperat. di trasformaz. di γ in δ	Temperat. di trasformaz. di δ in ε	Temperat. di sdoppiamento di δ in $\gamma + \varepsilon$	Temperat. di trasformaz. di ε in η	Temperat. finali di solidific.
106	63,00	955°	952°	—	—	—	—	—	—	327°
107	56,00	936	—	—	—	—	—	—	—	»
108	49,00	916	—	—	—	—	—	—	—	»
131	46,60	910	—	900°	—	—	—	—	—	»
109	42,00	880	—	—	—	—	—	—	—	»
110	38,50	870	—	—	—	—	—	—	—	»
111	33,60	855	—	—	—	—	—	—	—	»
112	30,10	836	—	—	—	—	—	—	—	»
113	27,30	822	—	—	—	—	—	—	—	»
114	22,40	800	—	—	—	—	—	—	—	»
115	17,50	755	—	—	—	700°	—	545°	—	»
116	14,00	710	—	—	—	—	600°	—	—	»
117	10.50	660	—	—	—	—	598	—	—	»
118	7,00	600	—	—	—	—	—	—	425°	»
119	3,50	520	—	—	—	—	—	—	425	»

TABELLA 8.

Sezione al 50 °/₀ di piombo

N. d'ordine	Percentuale di Cu in peso	Temperat. iniziali di solidific.	Temperat. di formazione di due liquidi	Temperat. di trasformaz. di α in β	Temperat. di trasformaz. di β in γ	Temperat. di trasformaz. di γ in δ	Temperat. di trasformaz. di δ in ε	Temperat. di sdoppiamento di δ in γ + ε	Temperat. di trasformaz. di ε in η	Temperat. finali di solidific.
120	45,00	950°	—	—	—	—	—	—	—	327°
134	33,30	908	—	900°	—	—	—	—	—	»
121	30,00	890	—	—	—	—	—	—	—	»
122	28,15	865	—	—	—	—	—	—	—	»
124	19,00	815	—	—	—	—	—	—	—	»
125	15,00	780	—	—	—	—	—	—	—	»
136	13,30	754	—	—	—	700°	—	545°	—	»
126	10,00	690	—	—	—	—	600°	—	—	»
127	5,00	590	—	—	—	—	—	—	—	»
128	2,50	520	—	—	—	—	—	—	425°	»

Le leghe sono state preparate fondendo assieme quantità esattamente pesate di: un ottone di data composizione, Pb, e, o Zn o Cu.

Nella serie al 2 % di piombo, questo resta uniformemente distribuito in tutta la massa del metallo: si è così potuto controllare con l'analisi la composizione delle leghe risultanti. L'analisi è stata fatta dosando il rame elettroliticamente ed il piombo come solfato. In tutti i casi il contenuto in rame si è trovato oscillante al massimo di 0,2-0,3 % in più o in meno rispetto al valore calcolato, e quello in piombo anche meno: il valore più alto è stato 2,19 e il più basso 1,87.

Però, già nella serie al 4 % di Pb, le cose incominciano ad andare diversamente. Nelle leghe ricche di rame il piombo resta ancora abbastanza uniformemente distribuito nel metallo, e all'analisi si trovano per Cu e Pb valori che differiscono dai calcolati negli stessi limiti che nella serie al 2 % di Pb. Così è fin verso il 40 % di Cu; ma col crescere del contenuto in zinco una forte liquazione incomincia a verificarsi, e nella parte superiore del massello si trova al massimo il 3 % di piombo.

Il fenomeno si va accentuando col crescere del contenuto in piombo.

Nella serie al 10 %, solo fin verso il 60 % di Cu si trova il 9,8-10 % di Pb nella parte superiore; al 56 % di Cu il piombo incomincia già a raccogliersi in fondo, e nella parte superiore se ne è trovato solo il 3,22 %.

Similmente nella serie al 15 % di Pb si sono avuti ottoni con 14,8-14,9 % di Pb abbastanza uniformemente distribuito nella massa del metallo fin verso il 60 % di Cu; al 51 % di Cu il piombo è però già visibile, raccolto alla base della lega.

Nella serie al 20 % di Pb solo la lega con 72 % di Cu è abbastanza omogenea, mentre in tutte le altre si ritrova il solito strato di piombo al fondo.

In queste condizioni era impossibile stabilire la composizione delle leghe altrimenti che dalle quantità adoperate dei diversi metalli. Perciò nelle tabelle le composizioni riportate sono sempre quelle calcolate.

Le esperienze sono state estese fino al 50 % di Pb e non oltre per ragioni molto ovvie. I risultati esposti nelle tabelle dimostrano che i costituenti degli ottoni non vengono modificati dalla presenza del piombo: i costituenti delle leghe ternarie sono gli stessi degli

ottoni, con il piombo in più. Ciò stabilito, le nostre ricerche dovevano mirare ancora a definire la posizione delle due linee limiti della lacuna liquida nel triangolo delle concentrazioni, e ad accertare se piccole quantità di piombo sono presenti o no nei costituenti caratteristici degli ottoni. Ora, le esperienze riportate danno agevolmente modo di stabilire la posizione della linea limite della lacuna verso il lato Cu-Zn, e di affermare l'assenza del Pb nelle varie soluzioni solide degli ottoni. L'estendere le esperienze a leghe con contenuto maggiore in Pb avrebbe avuto solo lo scopo di stabilire la linea limite della lacuna verso il vertice Pb; ma essa viene a stare tanto vicina a questo vertice che una determinazione sperimentale della sua posizione, fatta con i nostri metodi, non avrebbe avuto nessuna probabilità di riuscita. Per queste ragioni adunque le esperienze non sono state spinte oltre il 50 % di Pb. Nelle figure **5** e 6 invece i diagrammi sono dati per intiero, estesi cioè a tutto il triangolo delle concentrazioni; l'estrapolazione è però ben permessa perchè nell'interno della zona di lacuna le isoterme sono linee rette, di cui basta quindi conoscere la direzione per poterle tracciare, e la direzione è sicuramente stabilita dalle esperienze con leghe fino al 50 % di Pb.

Con i dati delle tabelle sono stati costruiti i diagrammi delle figure 5 e 6, i quali danno rispettivamente le isoterme della superficie di inizio di solidificazione e di inizio di formazione di due liquidi. Le linee a tratti grossi nella figura 5 sono le linee limiti della lacuna liquida; in corrispondenza di esse le isoterme, come si vede, subiscono una forte deviazione.

Le isoterme sono qui disegnate di 25° in 25°. Le linee univarianti che partono dai punti invarianti binari sono praticamente delle rette. Nella figura è stato disegnato solo un tratto di una di esse, quella che parte dal punto invariante binario a 908°.

Nella fig. 6 le isoterme interne alla zona di lacuna sono le stesse che in fig. **5**: qui sono tracciate di 25° in 25° fino a 800° e di 50° in 50° da 800° a 500°.

Questa superficie di inizio di formazione di due liquidi, all'esterno della linea limite della lacuna è formata da tanti lembi raccordati a mezzo di piani orizzontali corrispondenti agli equilibri invarianti due liquidi - due solidi. Nella figura è indicato uno solo di questi piani, quello a 898°. Altri ve ne sono nel diagramma nello spazio in corrispondenza degli altri equilibri invarianti binari; ma sulla forma

e posizione di essi credo inutile intrattenermi, rimandando a quanto ho esposto avanti.

L'aver ritrovato nelle leghe col piombo le stesse temperature di equilibrio, a 700°, 595°, 545°, 425° che negli ottoni semplici è già una prova dell'assenza del piombo nelle soluzioni solide che a quelle

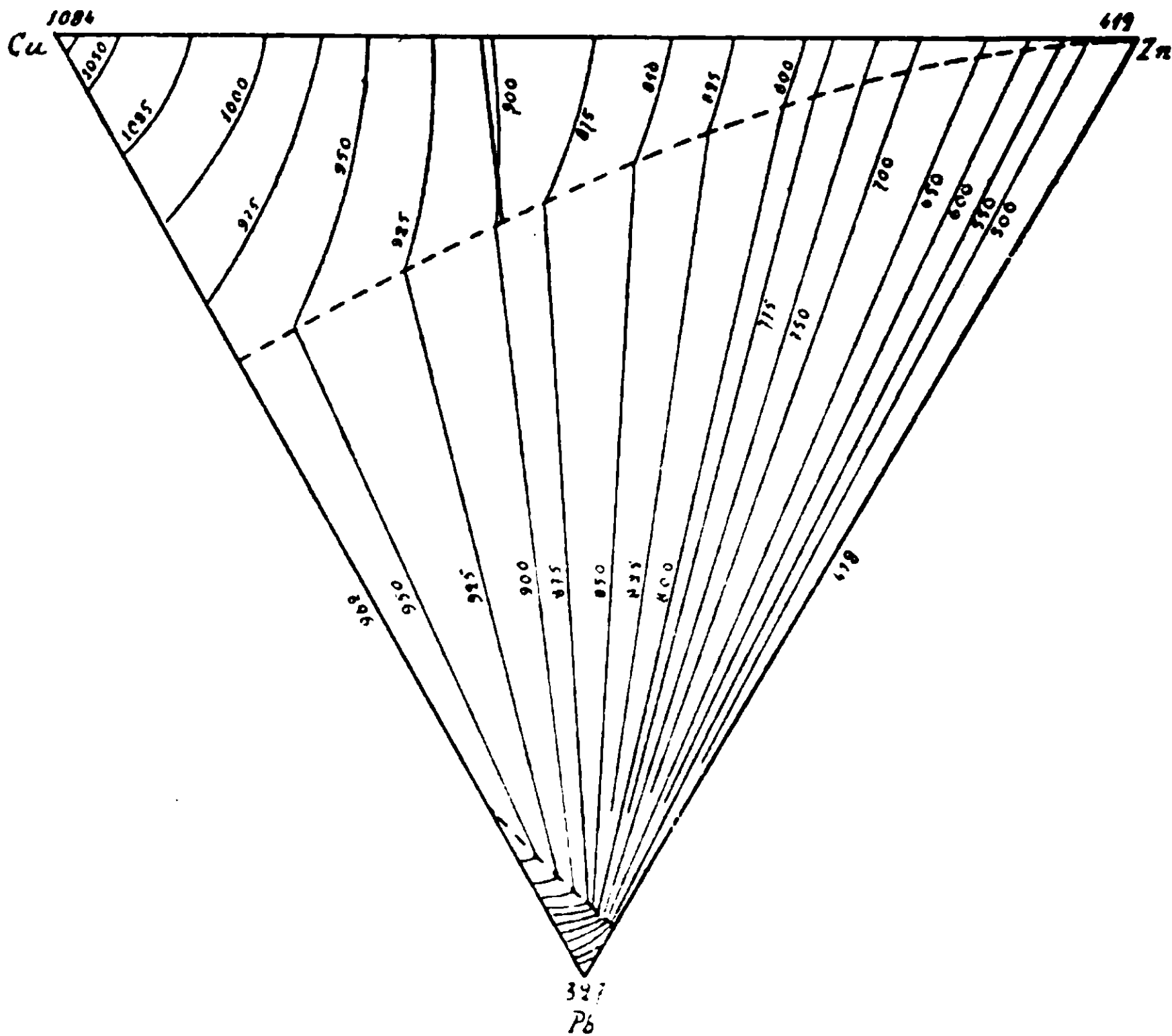



Fig. 5

temperature si trovano in equilibrio. Però la questione se il piombo entri o no a far parte delle varie soluzioni solide costituenti gli ottoni si può anche più nettamente decidere con le durate di arresto a 327°. Le curve di raffreddamento sono state seguite sempre fino a 300°, e in tutte infatti si è trovato — come appunto è riportato nelle tabelle — un rallentamento o un arresto a circa 327° [1]: in tutte le leghe perciò rimaneva in ultimo allo stato liquido del piombo, o un eutettico ricchissimo di piombo, il quale solidificava all'incirca alla temperatura di solidificazione di quest'ultimo.

[1] Nelle tabelle è indicato 327° come temperatura finale di solidificazione di tutte le leghe; effettivamente però le temperature trovate oscillavano di qualche grado intorno a questo valore.

Per misurare però con esattezza le durate di arresto a 327° abbiamo eseguito delle nuove esperienze con **200** grammi di lega alla volta, che fondevamo e facevamo raffreddare in un forno a nichel fornito di un involucro isolante più spesso del solito.

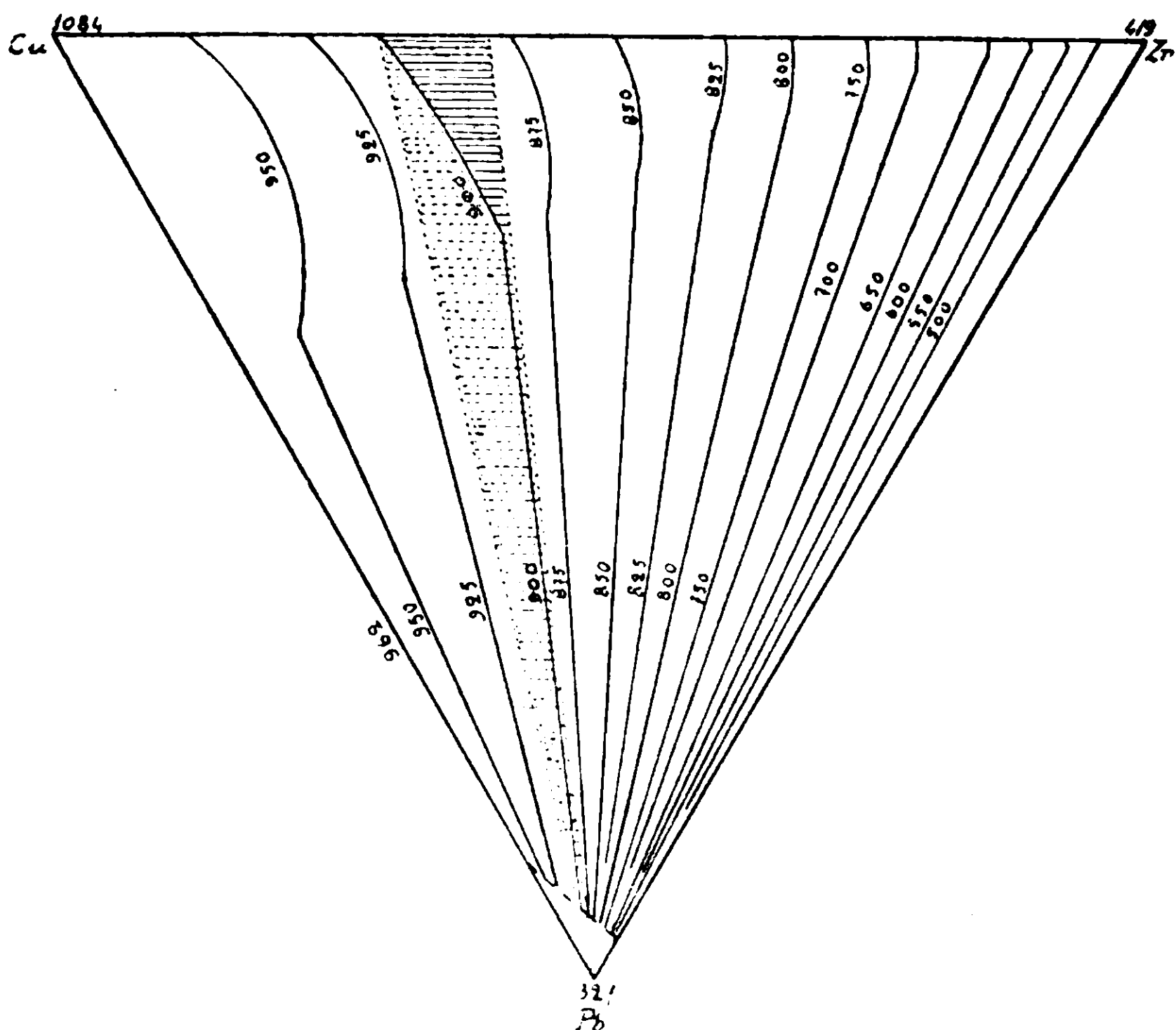



Fig. 6

Di queste leghe abbiamo determinato la curva di raffreddamento solo da 350° a 300°.

Le composizioni delle leghe studiate ed i relativi tempi di arresto trovati sono riportati nelle due tabelle che seguono.

I

Composizione in percento in peso			Durata di arresto a 372°
Cu	Zn	Pb	
78,5	19,5	2	35″
76,8	19.2	4	60
72.0	18,0	10	110
68,0	17,0	15	150

II

Composizione in percento in peso			Durata di arresto a 327°
Cu	Zn	Pb	
58,8	39,2	2	40″
57,5	38,5	4	70
54,0	35,0	10	130
51,0	31,0	15	170

Le leghe riportate in I si trovano sulla retta che congiunge la lega binaria 80 Cu, 20 Zn col vertice Pb, e quelle riportate in II sulla retta che congiunge la lega binaria 60 Cu, 40 Zn egualmente col vertice Pb.

Facendo la solita costruzione con i valori sopra riportati per le durate di arresto, si trova per estrapolazione che l'arresto a 327° si annulla solo a circa il 0 °/₀ di piombo. Perciò, se anche a questa estrapolazione non si vuole attribuire un valore rigorosamente quantitativo, essa tuttavia porta a concludere che in ogni caso la solubilità non può essere che molto minore dell'1 °/₀ ammesso da Guillet.

Si può quindi dire che, praticamente, il piombo non si scioglie allo stato solido nè nella soluzione α nè nella γ (un ottone al 60 °/₀ di Cu, a temperatura ordinaria, consta di $\alpha + \gamma$), e che negli ottoni al piombo esso è semplicemente frammisto ai cristalli caratteristici di questi.

Questa conclusione, tratta dalle durate di arresto, è d'altra parte confermata dalle ricerche accurate eseguite da Carpenter per stabilire l'influenza di aggiunte di piombo sul punto critico a 470° [1]: l'autore inglese ha infatti trovato che già un'aggiunta dell'1 °/₀ di piombo è ben visibile al microscopio.

Nella tavola II le fig. 6, 7, 8 riproducono la struttura di tre leghe col 2 °/₀ di piombo: in tutte e tre compaiono dei punti neri che sono appunto dovuti al piombo. La figura 6 si riferisce ad una lega con 62,50 °/₀ di Cu, e vi si vedono infatti cristalli di β apparente che circondano i grossi lobi di α; la figura 7 si riferisce ad una lega con 56,50 °/₀ Cu e risulta di cristalli di β apparente e cristalli di α i quali si sono originati per segregazione da β durante il raffreddamento; la fig. 8 infine riproduce la struttura di una lega con 39,00 °/₀ di Cu e che risulta per la massima parte di γ con poco β.

Padova, Laboratorio di Chimica Applicata della R. Università, e Roma, Istituto Chimico della R. Università.

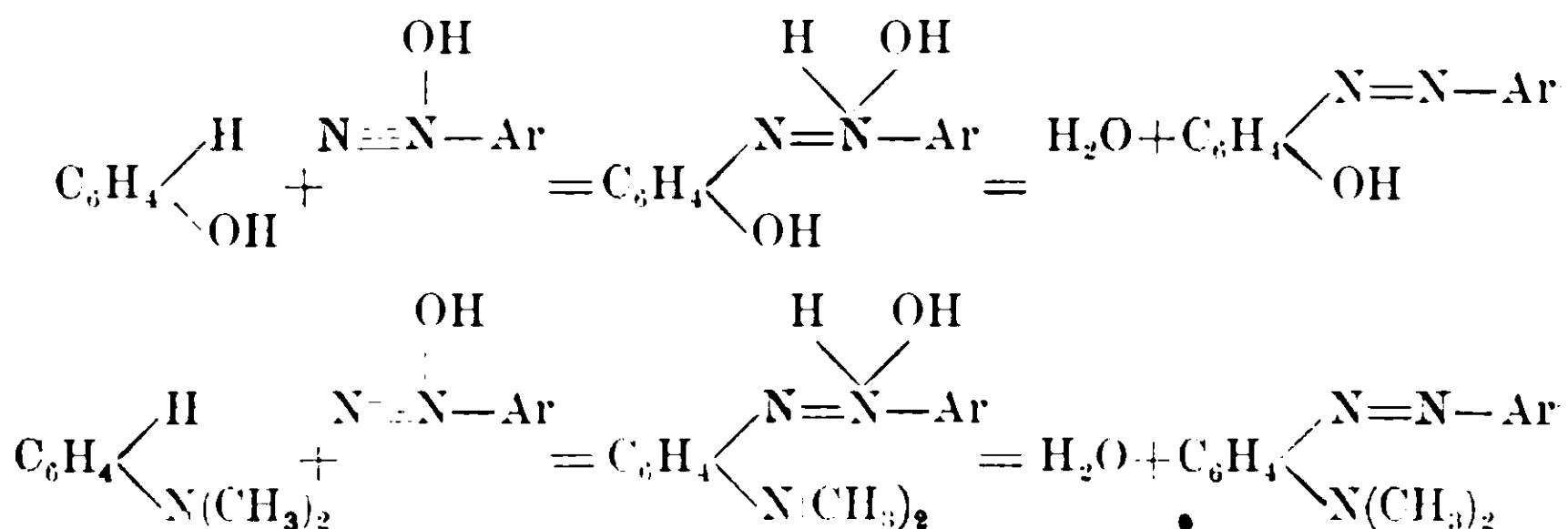
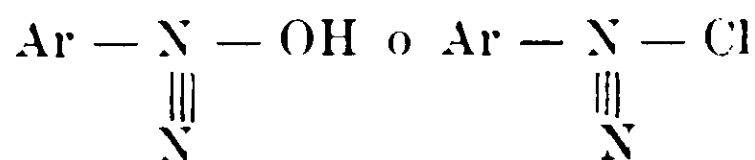
[1] Revue de Métall., *10*, 457 (1913).

Sul meccanismo di formazione degli azocomposti per azione dei sali di diazonio sui fenoli e sulle amine

Nota di G. CHARRIER.

La difficoltà di spiegare in modo semplice la formazione degli ossi- e degli amino-azocomposti per azione dei sali di diazonio sui fenoli e sulle amine, ammettendo per essi la formola di Blomstrand, è stata ed è un ostacolo all'impiego di essa nelle reazioni di copulazione, benchè tale difficoltà si possa sormontare facilmente ammettendo che si formi un composto intermedio di addizione tra l'idrato di diazonio (o il sale) e il fenol o l'amina, il quale, eliminando acqua (rispettivamente acido, se si considera il sale di diazonio invece dell'idrato), fornisca poi l'ossi- o l'amino-azocomposto secondo gli schemi:

$$C_6H_4\begin{cases}H\\OH\end{cases} + \underset{}{N\equiv\overset{\overset{OH}{|}}{N}-Ar} = C_6H_4\begin{cases}N=\overset{H\ \ OH}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}-Ar\\OH\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}N=N-Ar\\OH\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}H\\N(CH_3)_2\end{cases} + N\equiv\overset{\overset{OH}{|}}{N}-Ar = C_6H_4\begin{cases}N=\overset{H\ \ OH}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}-Ar\\N(CH_3)_2\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}N=N-Ar\\N(CH_3)_2\end{cases}$$

Malgrado che questo modo di rappresentare le reazioni di copulazione fosse proposto fin dal 1902 nel « Lehrbuch der organischen Chemie » di V. Meyer e P. Iacobson [1], mancando però sino a questi ultimi tempi ogni fatto sperimentale, che potesse appoggiare tale formulazione, si ammise piuttosto generalmente che l'idrato di diazonio o il sale,

$$Ar-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-OH \quad o \quad Ar-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-Cl$$

si trasponessero prima nella forma Ar—N=N—OH o Ar—N=N—Cl, la quale poi più semplicemente poteva entrare in reazione per produrre l'azocorpo.

Ora se in alcuni casi si può ammettere come probabile tale

[1] Bd II, Th. I, s. 402 (1902).

trasposizione (cioè nei casi in cui il sale di diazonio [1] viene a reagire in soluzione alcalina), in molti altri questa non pare verosimile o neppure ammissibile (quando il sale di diazonio reagisce in soluzione fortemente acida, ad esempio, nella formazione del 2-fenilazo-1-naftol e del 1-fenilazo-1 naftol e in generale nella formazione degli orto- e para-ossiazocomposti dell'α-naftol); perciò in questi casi dovendosi ammettere che reagisca realmente il diazocomposto nella forma di sale di diazonio, cioè colla formola di Blomstrand, la più semplice delle ipotesi, che si possano avverare nella copulazione, è quella rappresentata dallo schema di V. Meyer e P. Iacobson.

Dai lavori da me eseguiti con Ferreri [2] risulta, come ho già altrove fatto notare [3], che i composti intermedii (sali o idrati) che si deve ammettere che si formino nelle reazioni tra sali di diazonio e ossi- o amino-benzoli, -naftaline, etc. rappresentando nel modo sopra descritto le reazioni di copulazione, sono molto probabilmente identici coi sali (o cogli idrati che da essi possono derivare) che si ottengono dagli ossiazocomposti e molto più facilmente dagli eteri degli ossiazocomposti e dagli aminoazocomposti. Infatti questi sali danno luogo a caratteristiche scissioni, che, se da un lato mettono in luce la posizione dei residui acidi nella molecola, dall'altro permettono di considerarli come corpi intermedii nelle reazioni di copulazione. La scissione più convincente in questo senso è quella presentata dai nitrati che ho chiamata «*diazoscissione*» [4], poichè dà

[1] Le reazioni di copulazione dei fenoli e delle amine avvengono, come è noto, non solo coi sali di diazonio, ma anche rapidamente coi sindiazocomposti, a cui facilmente essi danno origine, meno rapidamente cogli antidiazocomposti, coi diazoeteri, coi diazocianuri, etc.: anche non attribuendo a questi corpi la forma di sali di diazonio $Ar-\underset{N}{N}-OR$, come ha proposto Bamberger (B. *28*, 444 [1895]: Iourn. für prakt. chem. *51*, 589 [1895]) si può ammettere che essi prima di entrare in copulazione assumano per trasposizione intramolecolare la forma di sali di diazonio, il che è ammesso d'altronde da Hantzsch per i sindiazocorpi. (Die Diazoverbindungen — Ahrenssche Sammlung *8*, 45, 1903).

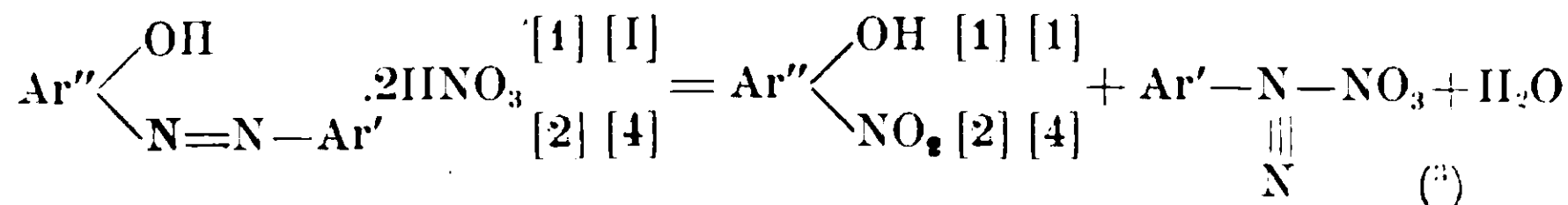
[2] G. *42*, II, 117 (1912): *43*, I, 543, II, 211, 227 (1913): *44*, I, 120, 165, 405 (1914).

[3] G. *43*, II, 148 (1913).

[4] Cioè scissione dei nitrati degli azocomposti che avviene con formazione di nitrato di un diazonio, scissione che permette di passare, per mezzo dei nitrati, dagli azocomposti ai sali di diazonio. Il termine *diazoscissione*

luogo a un sale di diazonio, e che è ormai, grazie ai miei lavori e di Ferreri (vedi loco citato) generalizzata per gli ossiazocomposti sia della serie benzenica, che della naftalinica e fenantrenica [1], e che è già stata constatata con alcuni nitrati di aminoazocomposti, per esempio, col nitrato del dimetilamino-azobenzol, come verrà ben presto reso noto [2].

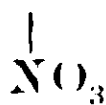
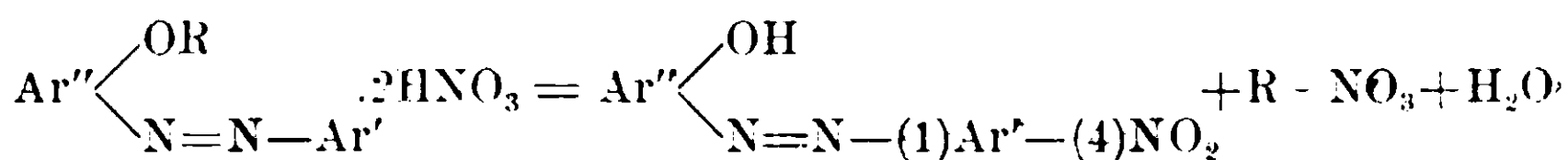
La diazoscissione dei nitrati degli ossiazocomposti avviene in modo generale così:

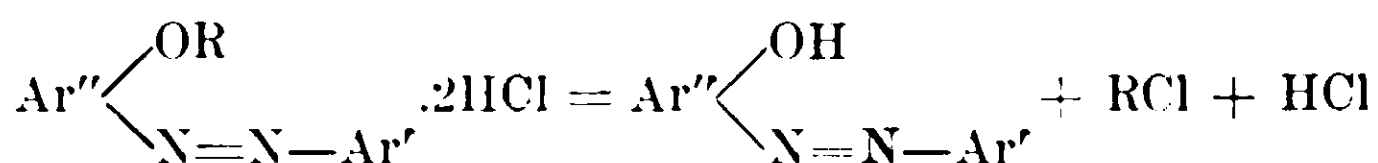
$$Ar''\begin{cases}OH \\ N{=}N-Ar'\end{cases} .2HNO_3 \begin{matrix}[1]\,[1] \\ [2]\,[4]\end{matrix} = Ar''\begin{cases}OH \\ NO_2\end{cases}\begin{matrix}[1]\,[1] \\ [2]\,[4]\end{matrix} + Ar'-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-NO_3 + H_2O \quad [3]$$

ma coi nitrati degli eteri e degli ossiazocomposti, derivanti dal β-naftol venne più volte notata accanto alla diazoscissione un'altra decomposizione, avvenente però in grado sempre molto minore, decomposizione che dà luogo a un para-nitroaril-ossiazocomposto e che per gli eteri può venir così rappresentata:

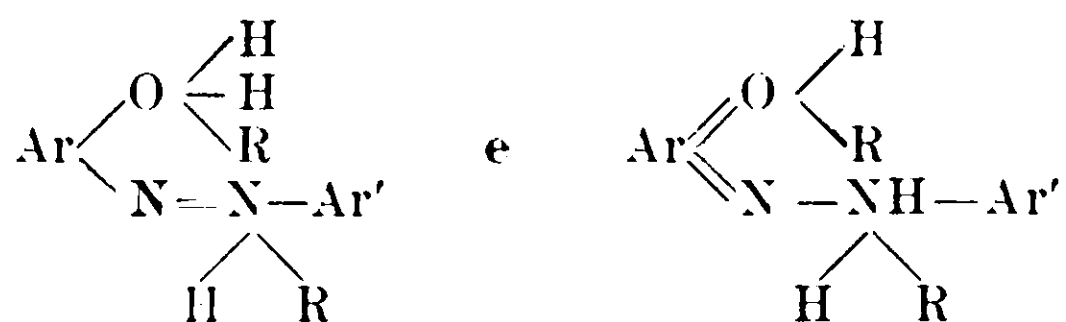
(diazospaltung), che fornisce un diazonio, va in questo caso inteso nel senso dell'espressione di *scissione chetonica* (Ketonspaltug), *scissione acida* (säurespaltung), *scissione dell'etere composto* (esterspaltung) degli eteri composti dei β-chetoacidi, scissioni cioè che forniscono un chetone o un acido o un etere composto. Non va quindi confusa colle reazioni di decomposizione dei sali di diazonio, che vengono talora in altro senso indicate come diazoscissioni (scissioni dei sali di diazonio). E' noto che oltrechè per azione dell'acido nitrico (o dai nitrati) gli azocomposti possono presentare la diazoscissione per azione degli alogeni e in generale per azione degli ossidanti in soluzione acida. Sul meccanismo di queste diazoscissioni vedi G. *43*, II, 151 (1913).

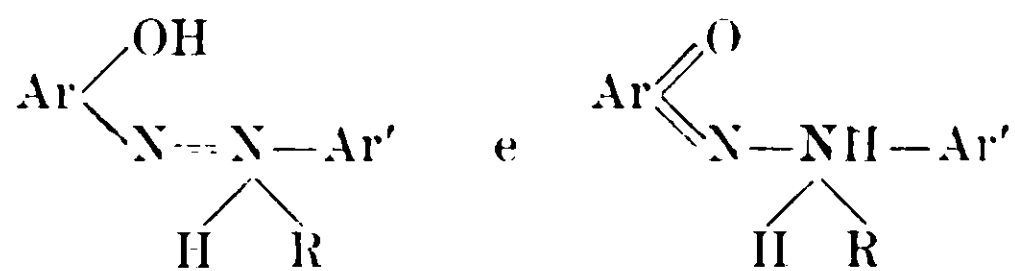
[1] G. *44*, II, 228 (1914).

[2] D'altronde già dal lavoro di Schmidt [B. 38, 3201 (1905)] sull'azione dell'acido nitrico sugli azocomposti risulta stabilito in modo sperimentale che i nitrati degli aminoazocomposti possono subire la diazoscissione, quantunque l'autore non abbia potuto interpretare giustamente il meccanismo della reazione.

[3] Per i nitrati di arildiazonio ho scritto anche allo stato solido la formola di sale di diazonio $Ar-\underset{\underset{NO_3}{|}}{N}\equiv N$, come viene generalmente ammesso: Hantzsch (Ahrenssche Sammlung Bd. 8, 23) sostiene invece per i diazosali allo stato solido la formula di Kekulè $Ar-N=N-X$, ammettendo che soltanto in soluzione acquosa possa esistere il ione diazonio $\begin{matrix}Ar \\ N\end{matrix}\!\!>\!N$. (isomeria di ionizzazione).

$$Ar''\begin{cases} OR \\ N=N-Ar' \end{cases} .2HNO_3 = Ar''\begin{cases} OH \\ N=N-(1)Ar'-(4)NO_2 \end{cases} + R-NO_3 + H_2O$$

la quale è analoga a quella notata per i cloridrati degli eteri degli arilazo-β-naftoli e anche per alcuni eteri di o-derivati della serie dell'α-naftol e per gli eteri dei 9-arilazo-10fenantroli, che avviene così:

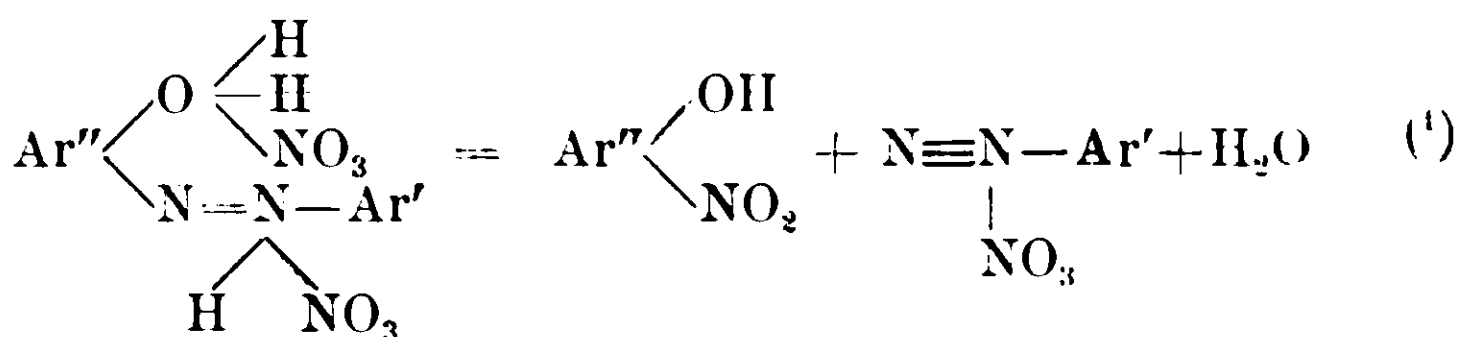
$$Ar''\begin{cases} OR \\ N=N-Ar' \end{cases} .2HCl = Ar''\begin{cases} OH \\ N=N-Ar' \end{cases} + RCl + HCl$$

Fondandomi su queste reazioni ho assegnato ai sali degli ossiazocomposti e dei loro eteri [1] che contengono due equivalenti di acido le formole generali seguenti di sali di ammonio e di ossonio sostituiti

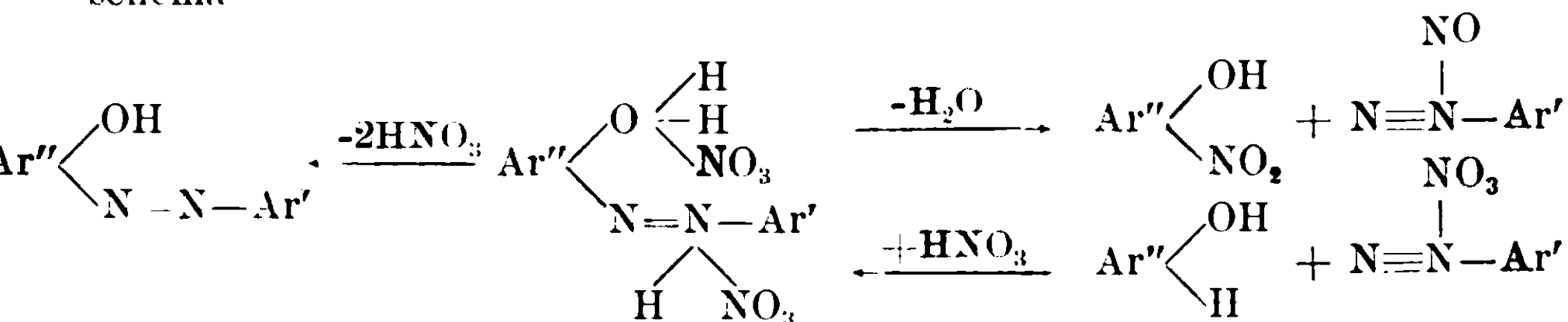
$$Ar\begin{cases} O\begin{cases} H \\ H \\ R \end{cases} \\ N=N-Ar' \\ \;\;\; H \;\; R \end{cases} \quad e \quad Ar\begin{cases} O\begin{cases} H \\ R \end{cases} \\ N-NH-Ar' \\ \;\;\; H \;\; R \end{cases}$$

mentre per altre ragioni già esposte altrove [2] per quelli contenenti un solo equivalente di acido ho proposto le formole

$$Ar\begin{cases} OH \\ N=N-Ar' \\ \;\;\; H \;\; R \end{cases} \quad e \quad Ar\begin{cases} O \\ N-NH-Ar' \\ \;\;\; H \;\; R \end{cases}$$

scegliendo però di preferenza tra le due forme tautomere la forma azoica, che, secondo me, è quella che spiega più soddisfacentemente le scissioni soprascritte.

La diazoscissione dei nitrati degli ossiazocomposti, applicando queste formole, è rappresentata dall'equazione seguente:

(1) G. *44*, I, 120 (1914).
(2) G. *44*, I, 122, (1914).

$$Ar''\!\left\langle\begin{array}{l} O\!\left\langle\begin{array}{l}H\\ H\\ NO_3\end{array}\right. \\ N=N-Ar' \\ \quad H \;\; NO_3 \end{array}\right. = Ar''\!\left\langle\begin{array}{l}OH\\ NO_2\end{array}\right. + \begin{array}{c}N\equiv N-Ar' \\ | \\ NO_3\end{array} + H_2O \qquad [1]$$

che ha perfetta analogia, benchè in senso inverso, con quella che rappresenta la loro formazione: ciò può venir reso fedelmente dallo schema

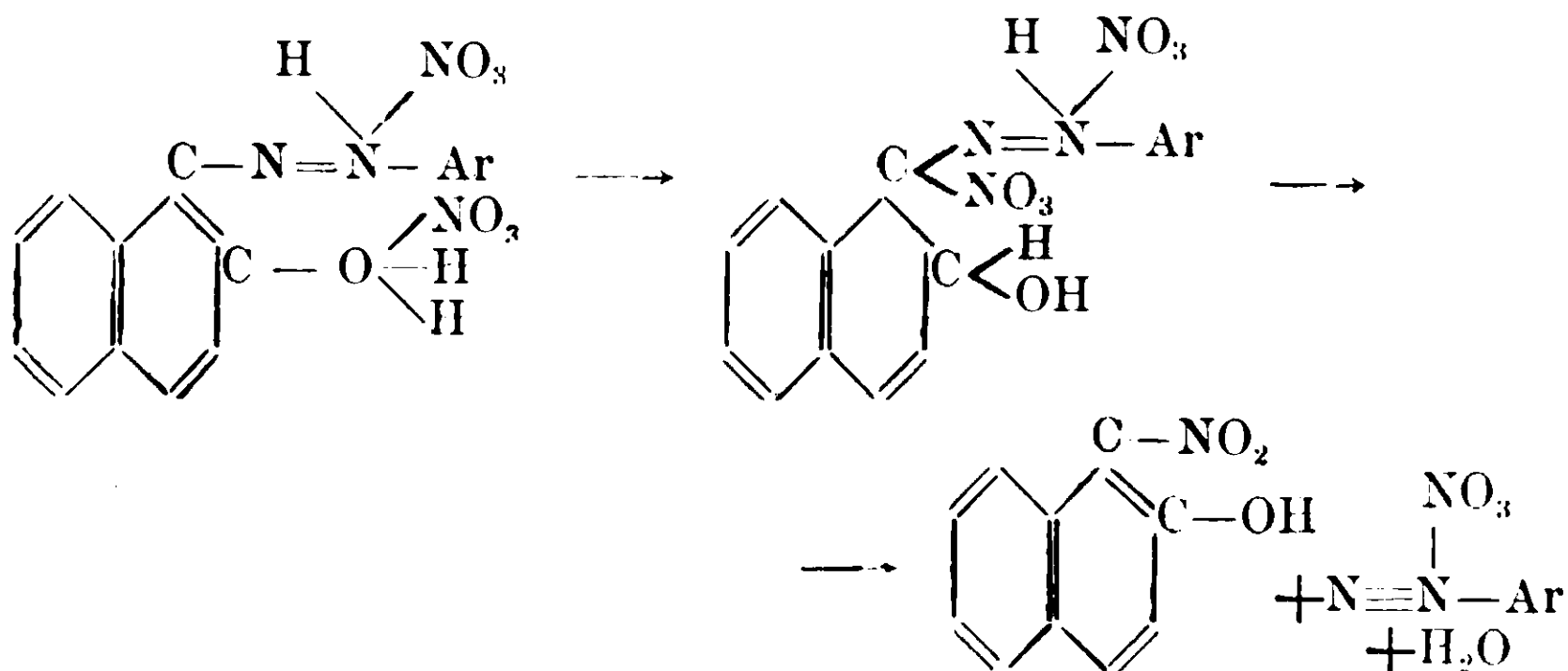
$$Ar''\!\left\langle\begin{array}{l}OH\\ N=N-Ar'\end{array}\right. \xrightarrow{-2HNO_3} Ar''\!\left\langle\begin{array}{l} O\!\left\langle\begin{array}{l}H\\ H\\ NO_3\end{array}\right. \\ N=N-Ar' \\ \quad H \;\; NO_3 \end{array}\right. \begin{array}{l} \xrightarrow{-H_2O} Ar''\!\left\langle\begin{array}{l}OH\\ NO_2\end{array}\right. + \begin{array}{c}NO\\ |\\ N\equiv N-Ar'\end{array} \\ \xleftarrow{+HNO_3} Ar''\!\left\langle\begin{array}{l}OH\\ H\end{array}\right. + \begin{array}{c}NO_3\\ |\\ N\equiv N-Ar'\end{array} \end{array}$$

col quale si considera il nitrato come il composto intermedio tra gli ossiazocomposti da un lato, i fenoli e i sali di diazonio dall'altro.

Composti intermedii di questo tipo nella reazione tra fenoli o amine e sali di diazonio, che danno poi origine agli azocomposti, consistenti nei sali degli ossi- e degli amino-azocomposti, si possono infatti isolare, quando non vengano immediatamente decomposti per idrolisi, nella copulazione.

Gli ossiazocomposti, derivanti dall'α-naftol, presentano un esempio convincente al proposito: qui la copulazione avviene in presenza di un eccesso forte di acido cloridrico libero e si fa agire il sale di diazonio (cloruro) sull'α-naftol sciolto in alcool etilico. E' noto [2] per

[1] Faccio notare come la diazoscissione potrebbe compiersi coll'addizione intermedia di una molecola di acido nitrico al doppio legame secondo lo schema:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} C-N=\overset{H\;\;NO_3}{N}-Ar \\ C-O\!\left\langle\begin{array}{l}NO_3\\ H\\ H\end{array}\right. \end{array}\right. \longrightarrow C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} C\!\left\langle\begin{array}{l}N=\overset{H\;\;NO_3}{N}-Ar\\ NO_3\end{array}\right. \\ C\!\left\langle\begin{array}{l}H\\ OH\end{array}\right. \end{array}\right. \longrightarrow$$

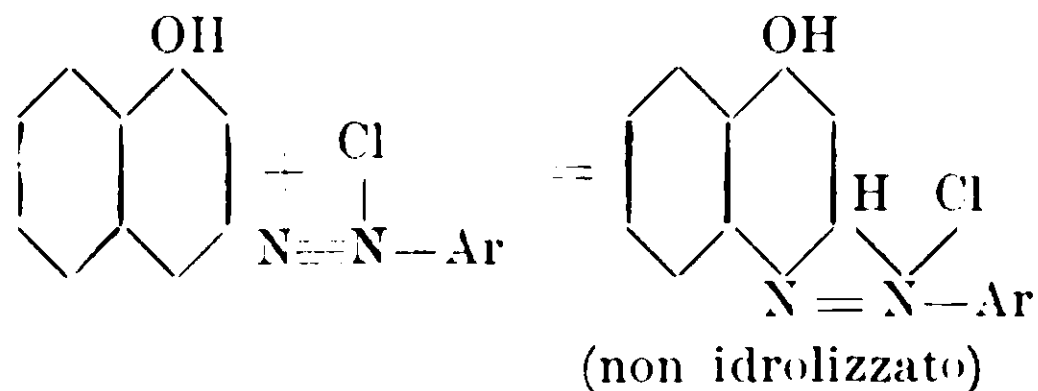
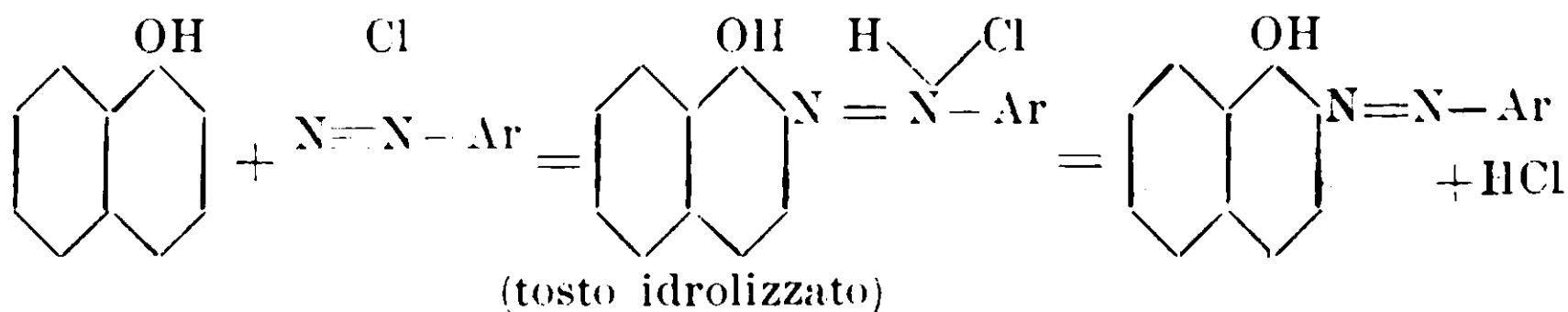
$$\longrightarrow C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} C-NO_2 \\ C-OH \end{array}\right. + \begin{array}{c}NO_3\\ |\\ N\equiv N-Ar\end{array} + H_2O$$

[2] G. *44*, I, 607 (**1914**).

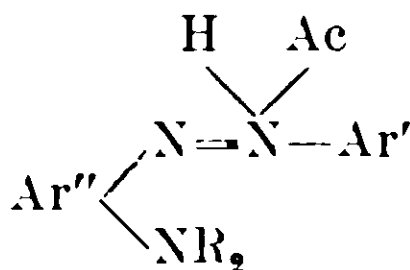
mie recentissime ricerche che in questa reazione si ottengono orto- e para-ossiazocomposti, dei quali ultimi si separano i cloridrati: ora questa reazione deve venir così rappresentata:

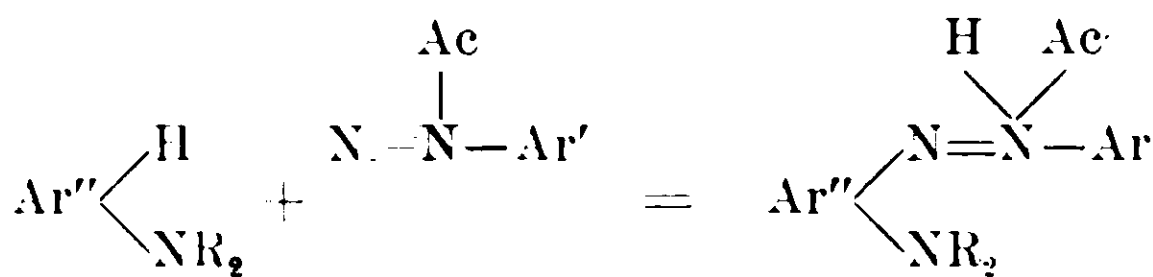
$$C_{10}H_7OH + \overset{Cl}{N}{\equiv}N-Ar = OH\cdot C_{10}H_6-\overset{H\quad Cl}{N=N}-Ar = OH\cdot C_{10}H_6-N=N-Ar + HCl$$

(tosto idrolizzato)

$$C_{10}H_7OH + \overset{Cl}{\overset{|}{N}}{\equiv}N-Ar = OH\cdot C_{10}H_6\overset{H\quad Cl}{N=N}-Ar$$

(non idrolizzato)

Anche i sali degli aminoazocomposti che si formano direttamente per azione dei sali di diazonio sulle amine possono possedere la struttura generale

$$Ar''\begin{cases}\overset{H\quad Ac}{N=N}-Ar' \\ NR_2\end{cases}$$

e debbono formarsi secondo l'equazione:

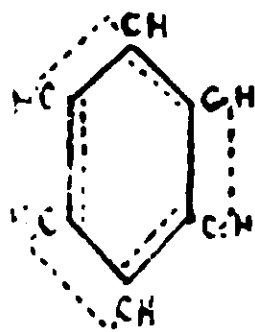
$$Ar''\begin{cases}H \\ NR_2\end{cases} + \overset{Ac}{\overset{|}{N}}{\equiv}N-Ar' = Ar''\begin{cases}\overset{H\quad Ac}{N=N}-Ar \\ NR_2\end{cases}$$

Da essi si può passare a sali del tipo $Ar''\begin{cases}N=N-Ar' \\ NR_2 . HAc\end{cases}$

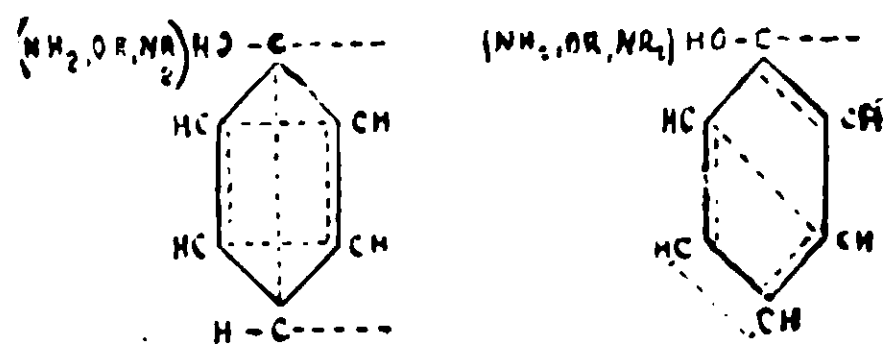
o alle basi libere $Ar''\begin{cases}N=N-Ar' \\ NR_2\end{cases}$

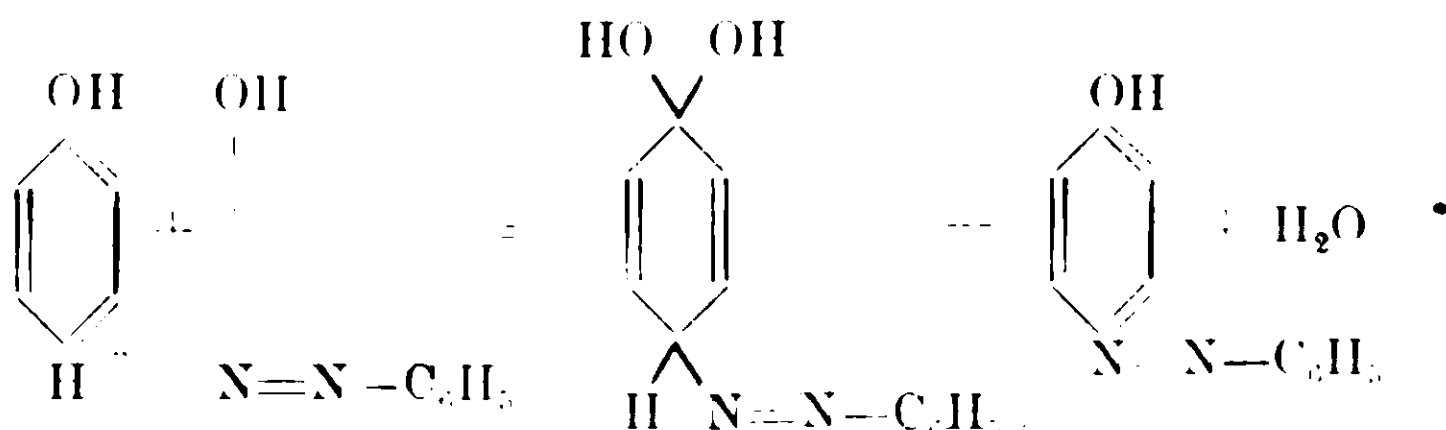
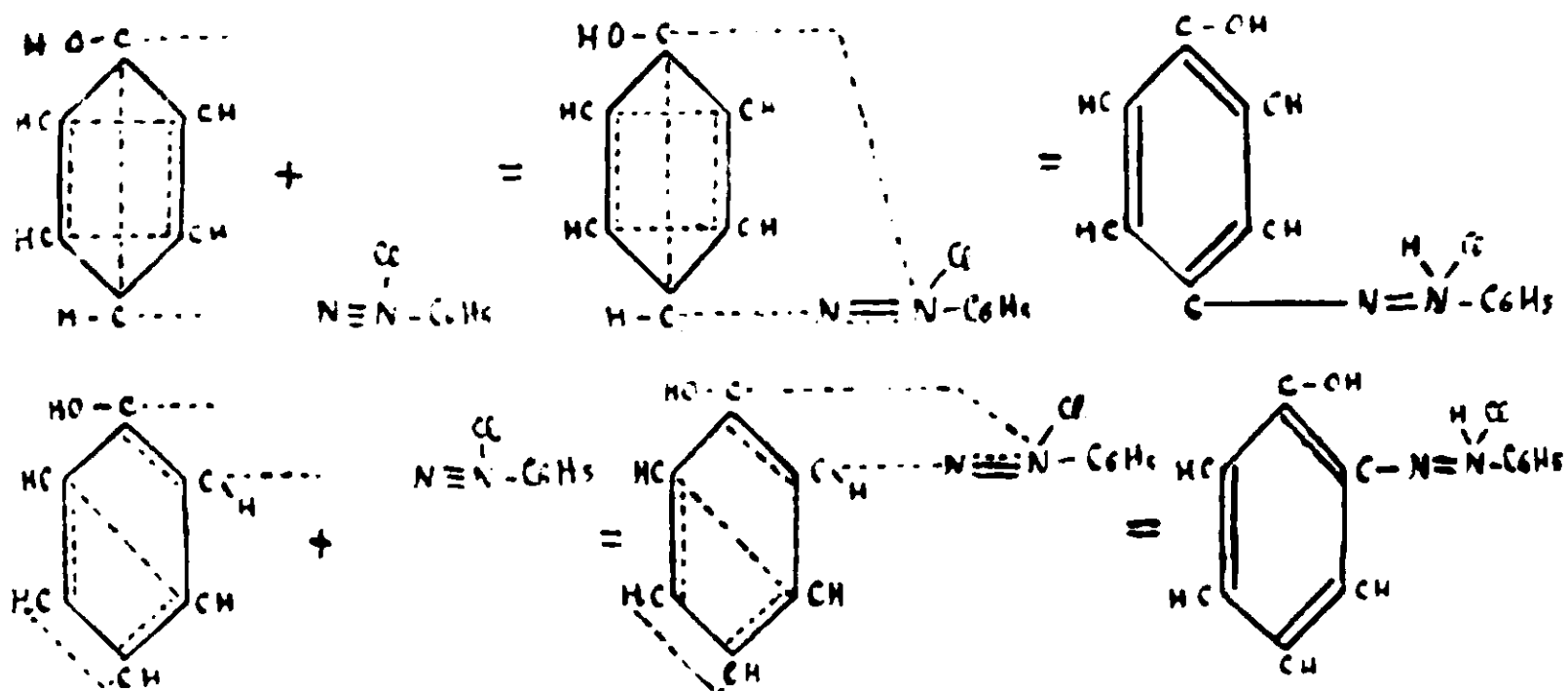
Tutti questi sono casi, finora non considerati in questo senso, che provano la formazione di questi sali come composti intermedii nella copulazione e ne dimostrano realmente la funzione. Meyer e Lenhardt [1] esaminando recentemente le reazioni di copulazione che avvengono tra alcuni eteri fenolici e acetati di diazonio, ammisero che secondo uno schema, già proposto da Dimroth [2] il sale di diazonio si ad-

[1] A, *398*, 75 (1913).
[2] B. *41*, 4012 (1908).

dizionasse al doppio legame, che era « fortemente attivato » nel nucleo benzolico dalla presenza dell'ossidrile o del metossile. E' noto che nel sistema coniugato costituito dall'anello benzenico viene fortemente aumentato il potere di addizione di un doppio legame (e quindi in seguito alla formazione di un prodotto di addizione labile avviene facilmente la sostituzione di un atomo di idrogeno in posizione para od orto coi gruppo sostituente OH, NH_2 ecc.), quando in esso un atomo di idrogeno venga sostituito da un ossidrile OH o da un aminogruppo NH_2, meno fortemente quando il gruppo sostituente sia l'alcossile OR e il gruppo aminico sostituito NR_2.

Mentre il benzolo, che contiene i doppi legami neutralizzantisi tra di loro, reagisce difficilmente, il fenol, l'anilina, la dimetilanilina danno facilmente reazioni cogli agenti di sostituzione, per esempio, coi sali di diazonio: per l'entrata nel nucleo benzenico dei gruppi

sostituenti la neutralizzazione reciproca tra le valenze parziali viene dunque turbata e i corpi che risultano possono disporre di valenze parziali che spiegano i facili processi di addizione (che danno luogo alle reazioni di sostituzione) che possono avvenire cogli atomi di carbonio in posizione para o meno facilmente con quelli in orto:

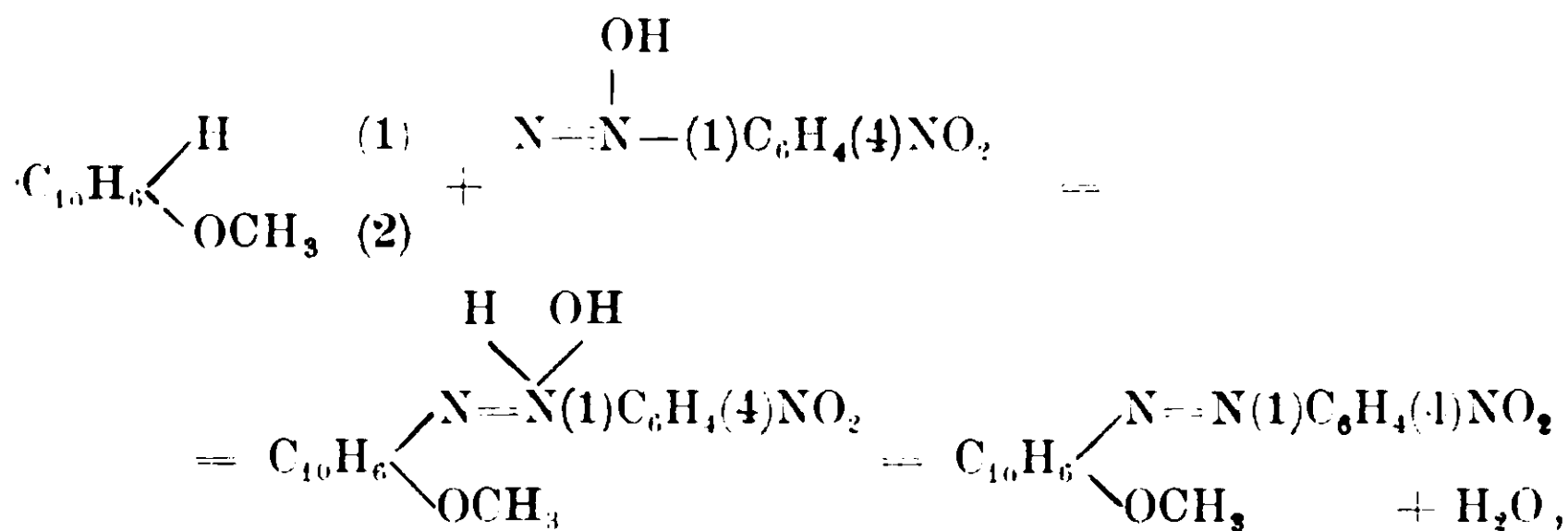
(NH_2, OR, NR_2)HO–C----- (HC, CH, HC, CH, H–C-----) (NH_2, OR, NR_2) HO–C---- (HC, CH, HC, CH, CH)

Meyer e Lenhardt, basandosi su queste considerazioni, così rappresentano in generale il processo di copulazione

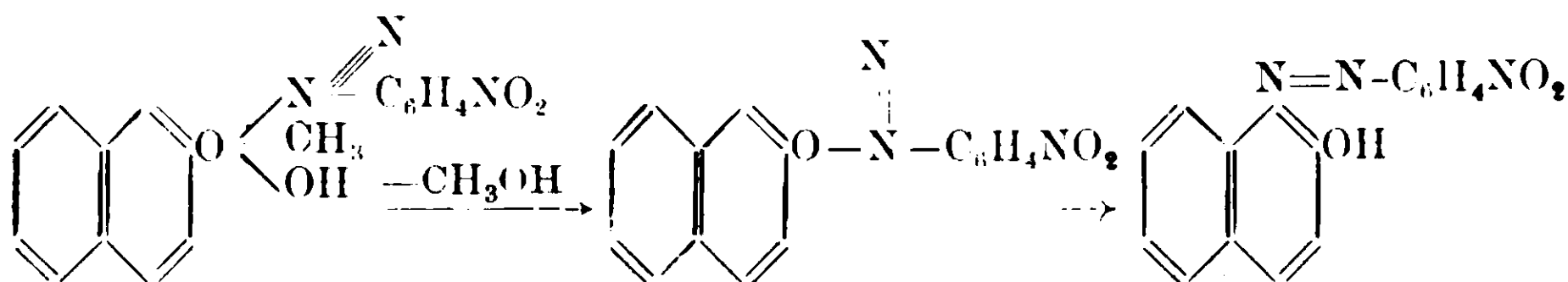
OH (H) + OH N=N–C_6H_5 = HO OH (H N=N–C_6H_5) = OH (N N–C_6H_5) + H_2O .

Col fenol e il cloruro di fenildiazonio avvengono contemporaneamente, la prima con velocità molto maggiore, le due reazioni generali d'altronde per i fenoli che contengono la posizione orto e para libere, che si possono rappresentare richiamando il concetto prima esposto cogli schemi seguenti:

Non ammettendo secondo l'antica teoria un'immediata sostituzione dell'idrogeno col gruppo sostituente del sale di diazonio, si può pensare alla formazione di un chinoide instabilissimo, il quale si produca secondo il processo di addizione di Meyer e Lenhardt e dia immediatamente luogo, per disposizione normale delle valenze nella molecola, al sale di ammonio sostituito, che costituisce appunto il sale deil'ossiazocomposto.

Auvers e Michaelis [1] occupandosi della copulazione degli eteri fenolici coi sali di diazonio, trovarono che l'etere metilico del β-naftol (di cui Meyer e Lehnardt avevano già constatato la capacità di reazione, ma non ne avevano isolato il prodotto allo stato puro) reagendo coll'idrato di p-nitrofenildiazonio non fornisce già l'etere metilico del p-nitrofenilazo-β-naftol, fusibile a 128-129° [2], secondo lo schema

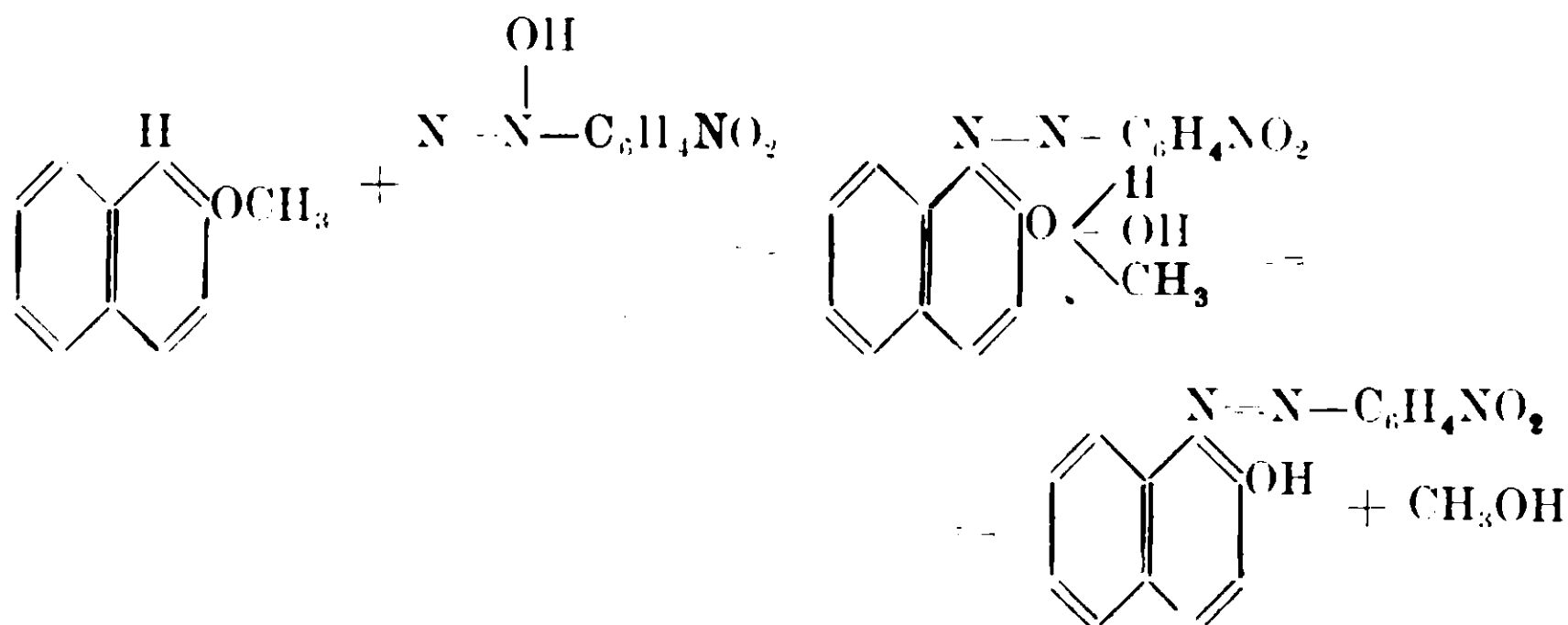
(1) B. *47*. 1286 (1914).
(2) G. *43*, II. 239 (1913).

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} H & (1) \\ OCH_3 & (2) \end{matrix} + N=\overset{OH}{\overset{|}{N}}-(1)C_6H_4(4)NO_2 =$$

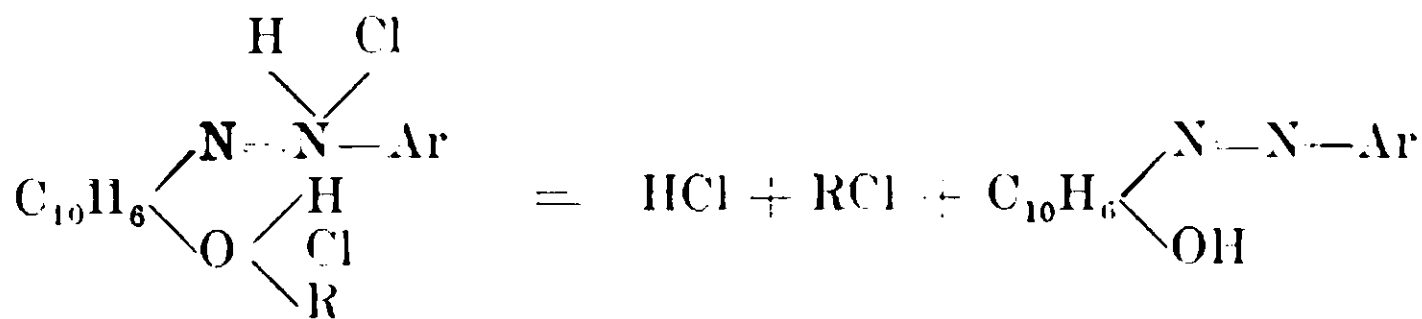
$$= C_{10}H_6 \begin{matrix} N=\overset{H\;\;OH}{\overset{\backslash\,/}{N}}(1)C_6H_4(4)NO_2 \\ OCH_3 \end{matrix} = C_{10}H_6 \begin{matrix} N=N(1)C_6H_4(4)NO_2 \\ OCH_3 \end{matrix} + H_2O,$$

ma bensì per eliminazione di alcool metilico produce il p-nitro-fenilazo-β-naftol, fusibile a 250-251°. Auvers in questo caso e in altri analoghi già precedentemente osservati da Meyer e Lenhardt ammette che la copulazione si faccia per mezzo dell'atomo di ossigeno che diventando tetravalente addiziona il sale o l'idrato di diazonio, secondo lo schema:

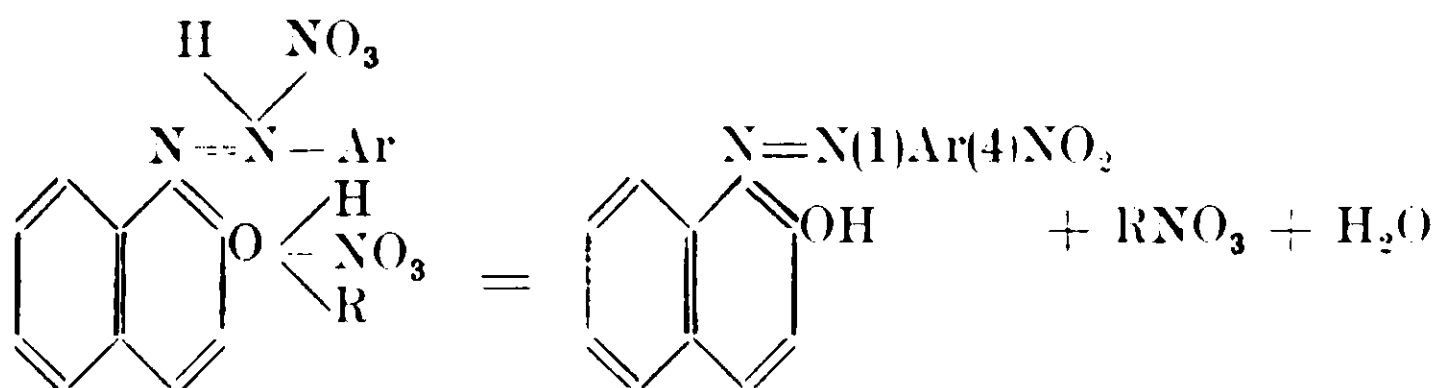
$$C_{10}H_7-O\begin{matrix} N(\equiv N)-C_6H_4NO_2 \\ CH_3 \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{-CH_3OH} C_{10}H_7-O-\overset{N}{\overset{\vdots}{N}}-C_6H_4NO_2 \dashrightarrow C_{10}H_6\begin{matrix} N=N-C_6H_4NO_2 \\ OH \end{matrix}$$

Mi sia permesso far notare come più semplice risulti lo schema seguente:

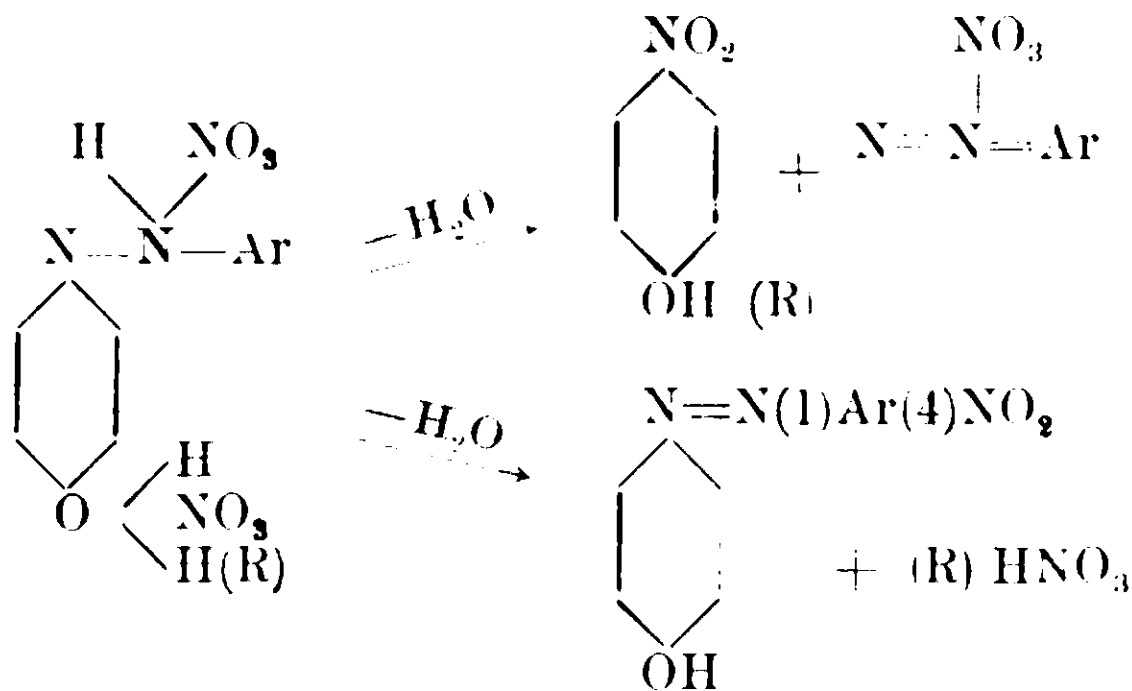
$$C_{10}H_6\begin{matrix} H \\ OCH_3 \end{matrix} + N=\overset{OH}{\overset{|}{N}}-C_6H_4NO_2 = C_{10}H_6\begin{matrix} N=N-C_6H_4NO_2 \\ O\begin{matrix} H \\ OH \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} =$$

$$= C_{10}H_6\begin{matrix} N=N-C_6H_4NO_2 \\ OH \end{matrix} + CH_3OH$$

il quale spiega soddisfacentemente il distacco del metile dall'atomo di ossigeno sotto forma di alcool metilico o di cloruro di metile (se invece dell'idrato si immagina che reagisca il cloruro del diazonio) e che ha una conferma sperimentale sia nella scissione dei cloridrati degli eteri degli arilazo-β-naftoli [1] che avviene col noto schema già più volte riportato:

[1] Anche i cloridrati degli eteri dei 9-arilazo-10 fenantroli e i cloridrati di alcuni eteri di ortoarilazo-α-naftoli danno luogo alla stessa scissione.

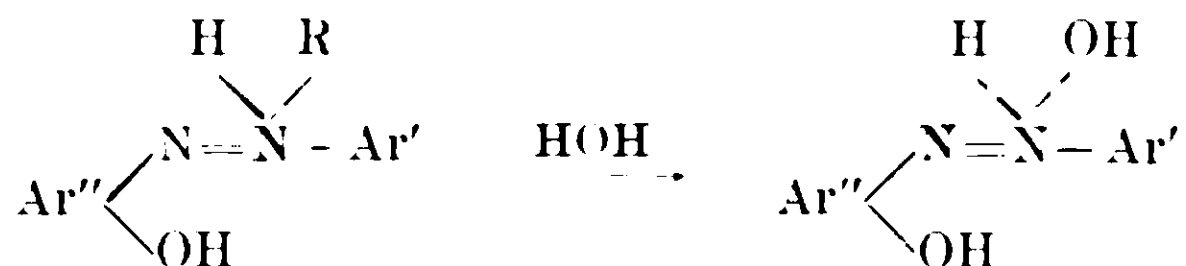
$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = \overset{H\ \ Cl}{\overset{\diagdown\ \diagup}{N}} - Ar \\ O \left\langle \begin{array}{l} H \\ Cl \\ R \end{array}\right. \end{array}\right. = HCl + RCl + C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N - Ar \\ OH \end{array}\right.$$

sia nella decomposizione che accompagna frequentemente la diazoscissione dei nitrati degli eteri degli ossiazocomposti (quando la posizione para nel nucleo benzenico non ossidrilato è libera) che è caratterizzata dal distacco dell'alchile dall'ossigeno eterificato e che si può rappresentare collo schema

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = \overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\ \diagup}{N}} - Ar \\ O \left\langle \begin{array}{l} H \\ NO_3 \\ R \end{array}\right. \end{array}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N(1)Ar(4)NO_2 \\ OH \end{array}\right. + RNO_3 + H_2O$$

Dei due processi resi dagli schemi

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} N = \overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\ \diagup}{N}} - Ar \\ O \left\langle \begin{array}{l} H \\ NO_3 \\ H(R) \end{array}\right. \end{array}\right. \begin{array}{l} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} NO_2 \\ OH\ (R) \end{array}\right. + N = \overset{NO_3}{\overset{|}{N}} - Ar \\ \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} N = N(1)Ar(4)NO_2 \\ OH \end{array}\right. + (R)HNO_3 \end{array}$$

la diazoscissione rappresenta quello che decorre con maggior velocità di reazione, e che supera perciò per rendimento il secondo quando è possibile (cioè quando la posizione para nel nucleo non ossidrilato è libera). In molti casi nella diazoscissione dei nitrati e degli eteri degli ossiazocomposti, quando la posizione para nel nucleo benzenico non ossidrilato non era occupata, si notò infatti la formazione in piccola quantità di un p-nitro-aril-ossiazocomposto, proveniente dagli ossiacomposti non eterificati per eliminazione di acqua e di acido nitrico, dagli eteri per eliminazione di acqua e di nitrato alchilico secondo gli schemi soprariportati.

Auwers riferendosi agli idrati che furono ottenuti dai sali di nu-

merosi ossiazocomposti ([1]) non crede che questi per le loro proprietà possano rappresentare i prodotti intermedii della copulazione tra idrati di diazonio e fenoli. Il loro modo di preparazione che consiste nell'idrolisi specialmente dei cloridrati degli ossiazocomposti li mette accanto ai sali da cui derivano

```
        H   R                        H   OH
         \ /                          \ /
       N = N - Ar'      HOH        N = N - Ar'
 Ar''<                  ---->  Ar''<
       OH                            OH
```

e non è improbabile che questi idrati, facilmente alterabili per perdita di acqua nelle cristallizzazioni e manipolazioni ulteriori, possano rappresentare i primi prodotti della copulazione normale, essendosi infatti realizzato il passaggio ad essi dai sali degli ossiazocomposti ([2]).

Tra i diversi modi che sono stati proposti per spiegare il meccanismo delle reazioni di copulazione, uno dei principali è quello di Dimroth ([3]), che ammette che il primo prodotto della reazione sia un diazoetere (azoetere) della formola generale Ar — O — N = N — Ar'. L'ipotesi di Dimroth è basata sull'esistenza da lui messa in chiaro di alcuni composti derivanti dal tribenzoilmetano, dal dibenzoilacetilmetano, dal p-nitrofenol e da altri per azione dei sali di diazonio, che pare contengano il residuo del diazonio legato nella molecola per mezzo dell'ossigeno dell'ossidrile enolico o fenolico. Questi composti, analoghi a quelli scoperti da Ponzio ([4]) per azione degli acetati di diazonio sui dinitroidrocarburi primari, e che hanno tendenza a dare oltrechè origine ad azocorpi, specialmente ad altre sostanze come nitroidrazoni nel caso dei corpi di Ponzio, idrazoni nel caso di Dimroth, sono molto probabilmente veri sali di diazonio, benchè non presentino alcune proprietà di questi sali, quali l'esplosibilità, ecc., come ha ammesso Ponzio e come è pure incline ad ammettere Auwers ([5]). Nulla di inverosimile infatti, che dal ione diazonio forte-

([1]) Hewitt B. *26*, 2975 (1893); B. *28*, 799 (1895); Hewitt e Pope B. *30*, 1624 (1897); Hewitt, Moore e Pitt B. *30*, 2114 (1897); Farmer e Hantzsch B. *32*, 3089 (1899); Hantzsch e Roberston B. *43*, 106 (1910).

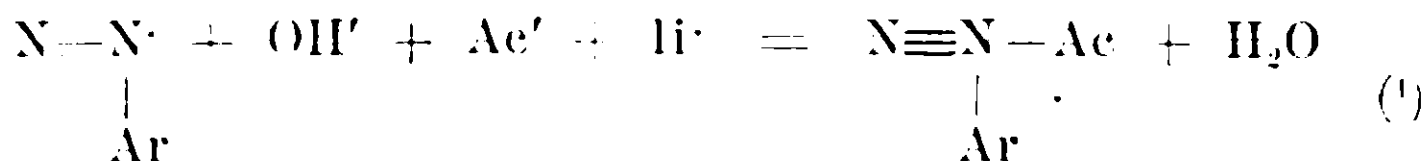
([2]) Vedi loco citato.

([3]) B. *40*, 2404, 4460 (1907); *41*, 4012 (1908).

([4]) G. *38*, I, 509, 526 (1908); G. *39*, I, 555, 635 661; II, 535 1909); G. *42*, I, 525; II, 55 (1912); G. *44*, I, 269 (1914).

([5]) B. *41*, 4304 (1908) e inoltre B. *47*, 1283 (1914) (Nota in calce).

mente elettropositivo e dal ione elettronegativo rappresentato dal residuo del nitrofenol o del dinitroidrocarburo o del triacilmetano (forma enolica) si noti tendenza in determinate condizioni, piuttosto che ad una vera copulazione con produzione di un azocorpo, alla formazione di un sale elettricamente neutro, insolubile, secondo lo schema

$$\underset{\substack{|\\ Ar}}{N}-N^{\cdot} + OH' + Ac' + H^{\cdot} = \underset{\substack{|\\ Ar}}{N}\equiv N-Ac + H_2O \qquad (^1)$$

sale che ha analogia coi sali praticamente insolubili di diazonio già noti, per esempio col cosidetto picrato di diazobenzol, e coi sali complessi di diazonio, come i cloroplatinati $(ArN_2)_2PtCl_6$ e i cloroaurati $(ArN_2)AuCl_4$.

I sali di diazonio, costituiti dai composti di Ponzio e di Dimroth, si possono ottenere soltanto in alcuni casi determinati: benchè la possibilità dell'esistenza di tali composti, contenenti il radicale diazonio legato all'ossigeno, provata sperimentalmente, sia un fatto, di cui si deve tener debito conto nei processi di copulazione condotti in speciali condizioni, non credo assolutamente che questo fatto si possa generalizzare e contrapporlo a un altro fatto generalmente accertato e del quale non si conosce una sola eccezione fra tutti i numerosissimi azocomposti studiati, qual'è il fenomeno della diazoscissione.

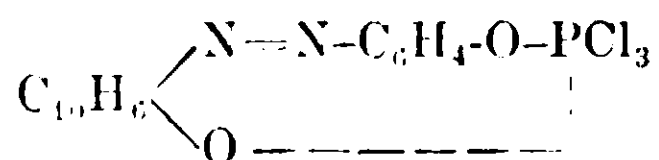
Purtroppo nessuna delle ipotesi sul meccanismo della copulazione, neppure quella fondata sulla diazoscissione, spiegano la capacità di reazione diversa verso i sali di diazonio dei fenoli e dei loro eteri, che permane malgrado i tentativi coronati da successo della copulazione di alcuni eteri fenolici, intrapresi da K. H. Meyer e da Auwers,

(1) Secondo Hantzsch per il solo passaggio del gruppo diazonio dallo stato di ione $\underset{\substack{|\\ Ar}}{N}-N^{\cdot}$ allo stato insolubile (quindi non ionizzato, elettricamente neutro, come è contenuto nei sali di diazonio allo stato solido), si dovrebbe avere la trasformazione del gruppo $\underset{\substack{|\\ Ar}}{N}-N-$ in $Ar-N=N-$ (isomeria di ionizzazione). Quindi ammettendo questo concetto per i sali di diazonio sopra scritti, ad essi spetterebbe la formola generale

$$Ar-N=N-Ac,$$

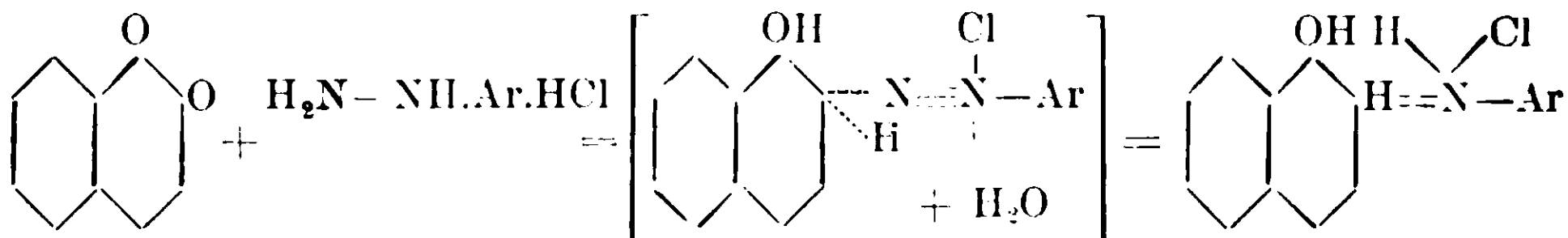
che è poi quella di diazoeteri (più propriamente azoeteri).

come del resto fa notare lo stesso Auwers [1]. Tale differenza della capacità e del modo di reazione, che è causata probabilmente dalla maggior mobilità dell'atomo di idrogeno rispetto all'alchile, che permette perciò col fenolo libero la realizzazione di processi intermedii che non sono sempre possibili o di facile attuazione cogli eteri, non si nota del resto solamente coi sali di diazonio, ma anche coll'acido nitroso e fa parallelo al comportamento diverso degli ossiazocomposti e dei loro eteri coll'acido nitrico [2] e col pentacloruro di fosforo. Con quest'ultimo composto mentre negli ossiazocomposti non eterificati l'ossidrile fenolico libero si sostituisce col cloro, negli eteri avviene talora saponificazione (con formazione di prodotti intermedii), talora clorurazione in para col gruppo eterificato [3], molto più raramente sostituzione dell'alcossile col cloro [4]. Del resto anche i semplici eteri fenolici reagiscono col pentacloruro di fosforo sostituendo col cloro un atomo di idrogeno in posizione para od orto (eteri del β-naftol) coll'alcossile [5], mentre i fenoli corrispondenti, benchè presentino una certa resistenza all'azione del pentacloruro, finiscono per sostituire l'ossidrile col cloro. Dal fenol per azione del pentacloruro di fosforo si ottiene il composto $C_6H_5OPCl_4$, da cui si può considerare come derivante il composto intermedio che ho dovuto ammettere nella reazione tra pentacloruro di fosforo e o-anisil- e o-fenetil-azo-β-naftol [6].

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N=N-C_6H_4-O-PCl_3 \\ O\text{ --------------- }\big| \end{cases}$$

Gli o-ossiazocomposti di alcune serie, come per es. di quella dell'α-naftol e del 10-fenantrol, (come pure alcuni p-ossiazocomposti, ad esempio il 4-fenilazo-1-naftol che si può ottenere dall'α-naftochinone per azione del cloridrato di fenilidrazina) si ottengono oltrechè per azione dei sali di diazonio sui corrispondenti fenoli, anche per azione delle arilidrazine sugli o-chinoni, per esempio, sull'1-2-naftochinone e sul fenantrenchinone. Voglio far notare come, applicando il meccanismo della copulazione che ho sopra proposto, si possa in-

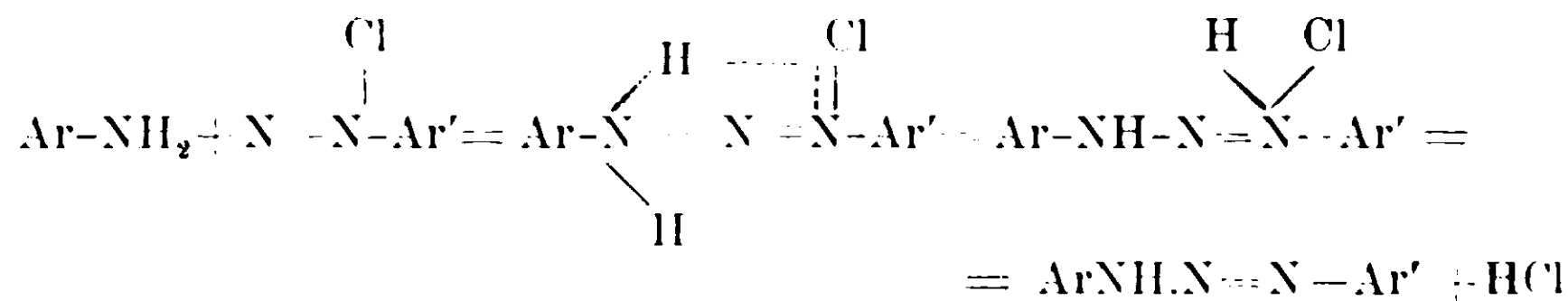
(1) Vedi loco citato.
(2) G., *44*, 180 (1914).
(3) Da un lavoro in corso, non ancora pubblicato.
(4) G., *41*, II, 717 (1911).
(5) W. Autenrieth, Arch. d. Pharm., 233, 26 (1895); B., *30*, 2379 (1897).
(6) G., *41*, II, 719 (1911).

terpretare questa reazione senza ammettere la formazione intermedia del chinonidrazone. Essa potrebbe avvenire semplicemente così:

$$C_{10}H_6O_2 + H_2N-NH.Ar.HCl = \left[C_{10}H_6(OH)-N\!=\!N(Cl)-Ar + H_2O \right] = C_{10}H_6(OH)\cdot N(H)(Cl)\!=\!N-Ar$$

e consisterebbe in un'ossidazione esercitata dal chinone sull'idrazina: è noto infatti, che gli agenti di ossidazione, ad esempio l'ossido di mercurio, reagendo coi cloridrati delle arilidrazine danno luogo a cloruri di arildiazonio [1]; le arilidrazine, che si possono considerare e si ottengono infatti come prodotti di riduzione dei sali di diazonio, trattate col cloro a bassa temperatura si trasformano pure in cloruri di arildiazonio [2].

La diazoscissione dei nitrati degli ossiazocomposti e dei loro eteri, degli aminoazocomposti e dei loro alchilderivati rappresenta finora il fatto sperimentale più generale e stabilito con tutta certezza, su cui si possa basare una teoria sul meccanismo della copulazione, teoria che presenta il grande vantaggio di permetterci di conciliare la formulazione di Blomstrand dei sali di diazonio con alcune delle più importanti reazioni di essi, quali sono la formazione degli ossi- e degli amino-azocomposti. Non è improbabile che qualche nuovo fatto sperimentale ci permetta di considerare anche la formazione dei cosidetti diazoaminocomposti (arildiazoanilidi), coi quali i nitrati degli ossiazocomposti hanno tanta analogia di comportamento (nelle reazioni per le quali si passa ai sali di diazonio), come avvenente secondo lo schema:

$$Ar-NH_2 + N(Cl)\equiv N-Ar' = Ar-N(H)(H)\cdots N(Cl)\!=\!N-Ar' = Ar-NH-N(H)(Cl)\!=\!N-Ar' =$$

$$= ArNH.N\!=\!N-Ar' + HCl$$

Torino. — Istituto Chimico della R. Università.

(1) E. Fischer, A. *199*. 320 (1879).

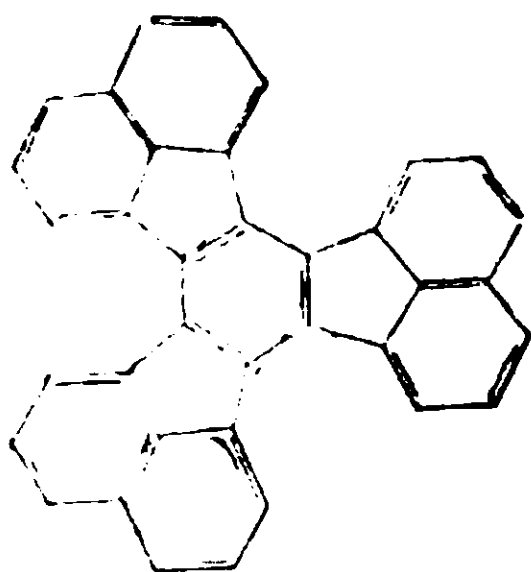
(2) Journ. Chem. Soc., *93*, 852 (1908).

Sul decaciclene e sulla sua pretesa proprietà di sciogliere la grafite.
Nota di M. PADOA.

(Giunta l'8 agosto 1914).

Nel 1907 comparve nel Journal für praktische Chemie una Nota di Ivan Ostromysslensky [1] in cui da alcune esperienze si deduceva come probabile il potere solvente della grafite per parte di un idrocarburo polinucleare, il *decaciclene*.

L'autore citato aveva provato a sciogliere la grafite in vari idrocarburi complessi a catene chiuse, basando il suo ragionamento sul fatto che si sciolgono scambievolmente a preferenza quei corpi che hanno costituzione chimica analoga.

Ora, ammettendo pel carbonio una struttura policiclica, come si ammette considerando che per ossidazione con permanganato la grafite dà acido mellitico, riusciva assai accetta l'idea che un solvente pel carbonio potesse essere un idrocarburo come il decaciclene, che è il meno ricco d'idrogeno (ne contiene il 4 %, cioè meno dell'antracite) ed ha la struttura seguente

come si sa dal fatto che si ottiene ossidando con zolfo l'acenaftene e che dà acido mellitico se viene ossidato con acido nitrico in presenza di sali di mercurio.

Ciò che impedì ad Ostromysslensky di fare osservazioni più precise, fu la mancanza di un buon metodo per preparare il decaciclene. Convinto della importanza che avrebbe avuto il potere assodare l'esistenza di tali rapporti di solubilità, che forse avrebbero

[1] Journal für praktische Chemie (2) 76. 268-273.

resa possibile la determinazione del peso molecolare del carbonio, cercai dapprima un metodo più conveniente di quelli noti per la preparazione del decaciclene, poi tentai di sciogliervi varie qualità di grafite: purtroppo, come dirò meglio in seguito, questa seconda parte ebbe esito negativo. Tuttavia rendo note queste esperienze perchè con esse si dà un metodo buono di preparazione del decaciclene (che è pur sempre un idrocarburo assai interessante) e di cui forse l'Ostromysslensky potrà profittare per tentar di sciogliere qualche qualità di grafite russa che non è alla nostra portata.

1. La preparazione del decaciclene, come è descritta da Dziewonski ([1]) [analogamente opera anche Rehländer ([2])] consiste nel far reagire in un pallone gr. 23 di zolfo e gr. 100 di acenaftene, riscaldando fino a 290° circa. Il prodotto, che contiene anche grande quantità di dinaftiltiofene, viene estratto più volte con alcool e benzolo e cristallizzato dal nitrobenzolo o dall'anilina.

Operando così non siamo mai riusciti ad avere più di 2 grammi di decaciclene puro per ogni 100 grammi di acenaftene impiegato, senza contare le lunghissime operazioni di estrazione. Risultati un po' migliori, ma non uniformi, si ottennero adoperando soltanto 25 grammi di acenaftene per volta, e zolfo in proporzione.

Per fortuna una semplicissima modificazione ci condusse a buoni risultati; basta operare in tubi chiusi. Dopo alcuni tentativi si vide che il miglior procedimento consiste nel riscaldare gr. 4 di zolfo e gr. 17 di acenaftene in tubo chiuso per due ore a 200°; poi si sfiatano i tubi dall'idrogeno solforato (cautamente, perchè se ne forma tanto che lo si vede liquefatto nell'interno del tubo) e si riscaldano di nuovo per circa un'ora a 250°. Dopo ciò il contenuto dei tubi si estrae per 4 o 5 volte con toluolo bollente per eliminare il poco acenaftene inalterato ed il dinaftiltiofene; finalmente si cristallizza dal nitrobenzolo, facendo uso di carbone animale; le filtrazioni vengono fatte a caldo, e per evitare inconvenienti è necessario far uso di un imbuto a doppia parete che contenga olio bollente. Con tale procedimento si ottengono circa 12 grammi di decaciclene purissimo per ogni 100 grammi di acenaftene.

In queste preparazioni fui coadiuvato dal laureando sig. Vito Foligno.

([1]) Berichte, *36*, 962.
([2]) Ibid., 1583.

2. Preparammo così circa 50 grammi di decaciclene purissimo; si trattava ora di determinare con precisione il punto di fusione, che dagli altri autori si sapeva giacere verso i 400°; poi di fare, se la buona sorte lo permetteva, delle esperienze crioscopiche, impiegando il carbone come corpo sciolto. Anzitutto, per ottenere una temperatura così elevata e costante, costruimmo una piccola stufa elettrica costituita da un tubo di polcellana chiuso inferiormente, circondato dagli avvolgimenti metallici e da parecchi rivestimenti in amianto; con tale dispositivo si poteva salire fino a 600° facendo uso della corrente alternata stradale a 110 volts. Ci servimmo di un termometro in vetro di Boemia delle Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, che può andare fino a 575°, e dotato delle debite correzioni.

Il decaciclene veniva posto in una provetta di vetro infusibile; il bulbo del termometro non veniva immerso direttamente (per evitare rotture al congelamento della massa), ma col tramite di una guaina, che serviva anche a condurre nella provetta una corrente di anidride carbonica; fra il bulbo e la guaina si poneva una polvere metallica molto conduttrice. Si faceva fondere il decaciclene portando la temperatura a 425° circa, poi si faceva raffreddare lentamente seguendo l'andamento del termometro col tempo. Delle curve di raffreddamento ottenute, parecchie denotavano un sopraraffreddamento di circa mezzo grado e indicavano chiaramente il punto di fusione, che si può ritenere assai vicino a 389° 5. Per tentare la soluzione della grafite, ce ne provvedemmo di varie qualità: bavarese, in blocchi neri opachi e friabili; di Ceylan, in lamelle lucenti e untuosa al tatto; siberiana, dura e opaca; questi campioni ci furono mandati dalla casa C. A. F. Kahlbaum.

In una prima esperienza si impiegarono gr. 0,364 di grafite siberiana e 6 gr. di decaciclene, riscaldando per un'ora circa a 500° (analogamente a quanto fece Ostromysslensky). Facendo raffreddare, non si potè osservare la solita deviazione della curva indicante il punto di congelamento. Evidentemente il decaciclene si era scomposto, come potemmo accertare dopo, estraendo la massa con vari solventi; potemmo ancora ricuperare la grafite intatta: il suo peso era cresciuto di gr. 0,017.

Pensammo di ripetere la fusione mantenendo più bassa la temperatura, per evitare alterazioni: riscaldammo per un'ora a 430°. In

queste condizioni, con tutte e tre le qualità di grafite, ottenemmo delle curve indicanti il punto di congelamento del decaciclene puro; inoltre la grafite rimaneva completamente inalterata. D'altra parte qualsiasi corrosione si sarebbe resa manifesta specialmente con quella di Ceylan, ma non si potè mai osservare.

Abbiamo tentato poi di determinare la costante crioscopica del decaciclene, che poteva essere interessante per le altre esperienze, ma non potemmo trovare sostanze adatte da sciogliervi.

In queste esperienze ebbi il valido aiuto del laureando sig. Umberto Dotta.

Bologna — Istituto di Chimica Generale.

Glucosidi dei calconi.

Nota di G. BARGELLINI.

(Giunta l' 11 agosto 1914).

Molti calconi sono contenuti nelle piante sotto forma di glucosidi: fra questi sono da rammentarsi p. es. la *naringenina* (4-2'-4'-6'-tetra-ossi-calcone), e la *esperetina* (4-metossi-3-2'-4'-6'-tetra-ossi-calcone).

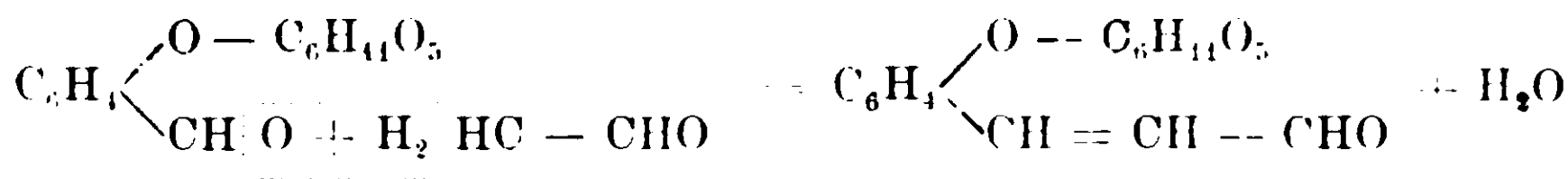
Mentre i calconi si possono preparare abbastanza facilmente per sintesi, finora nessun tentativo era mai stato fatto per la preparazione artificiale dei glucosidi dei calconi. Era perciò interessante cercare una via che permettesse di giungere a questi composti che hanno importanza come sostanze coloranti naturali.

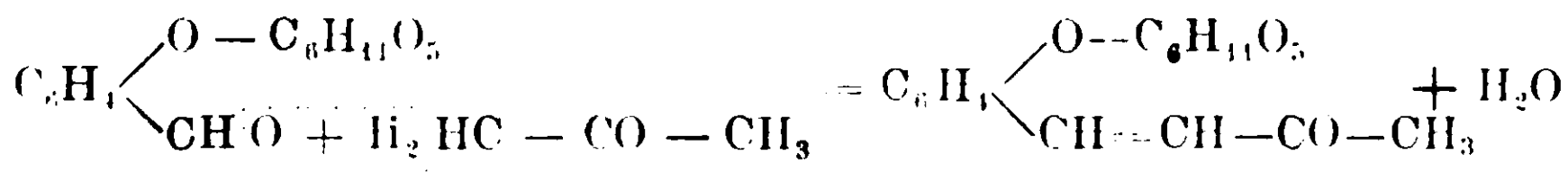
I primi tentativi che feci su questo argomento erano diretti a far combinare l'aceto-bromo-glucosio coi calconi in presenza di alcali: ma non ebbi buoni risultati.

Perciò, conoscendo la facilità con la quale si preparano i calconi per condensazione delle aldeidi aromatiche coi derivati ossidrilici dell'acetofenone, volli vedere se fosse possibile la preparazione dei glucosidi dei calconi applicando il medesimo metodo, ma adoperando invece come prodotti di partenza glucosidi di ossialdeidi aromatiche oppure glucosidi di derivati ossidrilici dell'acetofenone.

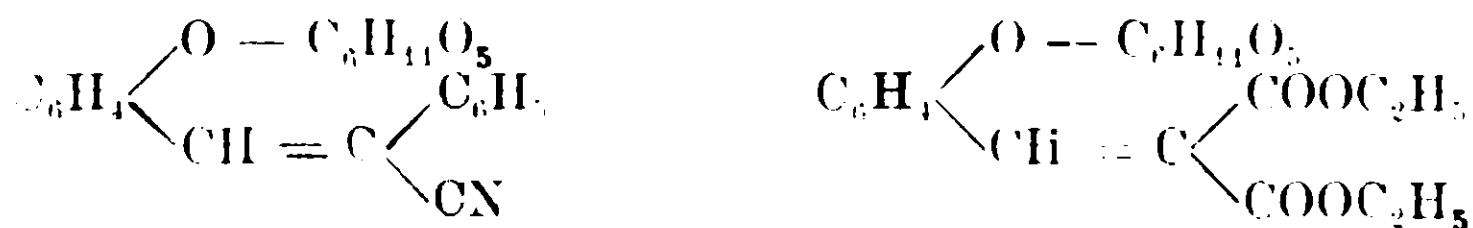
Altri esempi si conoscevano di sintesi di glucosidi più ricchi di carbonio a partire da glucosidi più semplici.

Tiemann e Kees [1] condensando la elicina (glucoside dell'aldeide salicilica) con aldeide acetica in soluzione alcalina diluita, ottennero il glucoside dell'aldeide o-ossi-cinnamica

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O-C_6H_{11}O_5 \\ CHO + H_2HC-CHO \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O-C_6H_{11}O_5 \\ CH=CH-CHO \end{matrix}\right. + H_2O$$

Da elicina e acetone ebbero analogamente il glucoside dell'o-ossi-benziliden-acetone

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O-C_6H_{11}O_5 \\ CHO + H_2HC-CO-CH_3 \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O-C_6H_{11}O_5 \\ CH=CH-CO-CH_3 \end{matrix}\right. + H_2O$$

Reazioni simili furono eseguite poi dal medesimo Tiemann [2] col glucoside della vaniglina, ottenendo prodotti analoghi.

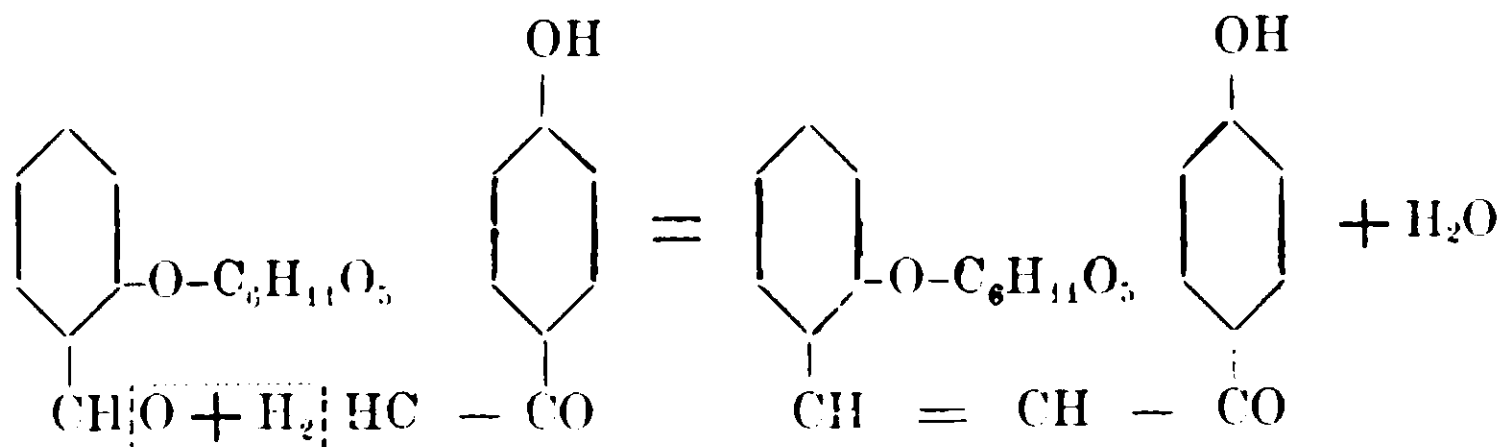
Anche Fischer [3], Hjelt e Elving [4] fecero esperienze in questo senso: prendendo come prodotto di partenza la medesima elicina, poterono condensarla col cianuro di benzile e col malonato di etile in soluzione alcoolica, adoperando come condensanti l'etilato sodico o la piperidina. Così il gruppo aldeidico della elicina reagisce coi gruppi metilenici di queste sostanze e si formano composti delle formule seguenti:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O-C_6H_{11}O_5 \\ CH=C\left\langle\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O-C_6H_{11}O_5 \\ CH=C\left\langle\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

E' interessante notare che i glucosidi sintetici così ottenuti, vengono scissi dagli acidi diluiti, ma non dalla emulsina: appartengono dunque alla serie α.

Le ricerche che io ho incominciate per la sintesi dei glucosidi dei calconi, riprendendo questo indirizzo, hanno avuto buoni resultati: descrivo in questa Nota le prime esperienze eseguite, con le quali ho preparati diversi glucosidi di calconi, condensando il glucoside dell'aldeide salicilica (elicina) e il glucoside della vaniglina con

(1) Tiemann e Kees, B., *18*, 1955 (1885).
(2) Tiemann, B., *18*, 3481 (1885).
(3) Fischer, B., *34*, 629 (1901).
(4) Hjelt e Elving, C. B., 1903 (1), 89.

diversi ossichetoni. Condensando per esempio la elicina con p-ossi-acetofenone, avviene la reazione seguente

$$C_6H_4(O\text{-}C_6H_{11}O_5)\text{-}CH|O + H_2|HC - CO\text{-}C_6H_4\text{-}OH = C_6H_4(O\text{-}C_6H_{11}O_5)\text{-}CH = CH - CO\text{-}C_6H_4\text{-}OH + H_2O$$

e si forma il glucoside del 2-4'-diossi-calcone.

Continuerò queste ricerche sperimentando con glucosidi di altre ossialdeidi simili all'aldeide salicilica e alla vaniglina: farò anche esperienze per condensare con ossialdeidi aromatiche i glucosidi dei derivati ossidrilici dell'acetofenone, p. es. la piceina (glucoside del p-ossi-acetofenone) della quale recentemente Mauthner [1] ha fatto la sintesi.

Le condensazioni descritte in questa Nota sono state fatte tutte in soluzione alcoolica a temperatura ordinaria adoprando come agente condensante una soluzione al 40 % di idrato sodico.

Ho notato però che avvengono anche in soluzione alcoolica in presenza di piperidina.

Non deve far meraviglia l'uso di una soluzione così concentrata di idrato sodico. Quando non si voglia adoprare la piperidina, l'uso di una soluzione così concentrata è preferibile; altrimenti in soluzione acquosa alcalina diluita la condensazione anche a caldo, non avviene con facilità.

Non sono poi da temersi decomposizioni dei prodotti della reazione, perchè è noto che i calconi non vengono alterati dagli idrati alcalini a freddo e si sa d'altra parte che il legame fra gli ossidrili fenici e la molecola del glucosio generalmente non viene scisso dagli alcali. Sono noti, anzi, diversi esempi di glucosidi, nei quali il legame $R\text{-}O\text{-}C_6H_{11}O_5$ offre tanta resistenza all'azione degli alcali che si spezza piuttosto la molecola R che stava unita al glucosio. Per riportare un esempio, rammenterò la florizina (il glucoside della floretina) la quale, quando viene trattata con idrato di bario, si scinde [2] in acido p-ossi-idrocinnamico e florina (glucoside della floroglucina)

(1) Mauthner, J. pr. Ch., *88*, 764 (1913).
(2) Cremer e Seuffert, B., *45*, 2565 (1912).

cioè si spezza la molecola della floretina, ma il residuo del glucosio rimane sempre unito all'ossidrile fenico.

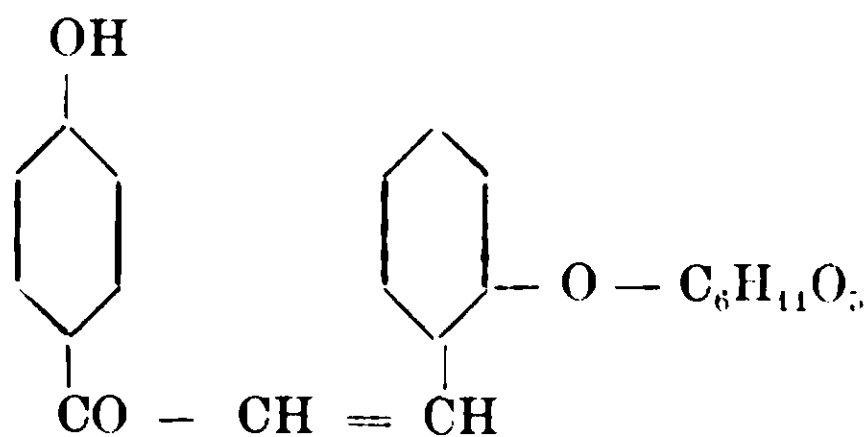
I glucosidi che ho preparati non vengono scissi dalla emulsina: appartengono dunque alla serie α come quelli che Fischer e Hjelt e Elving avevano ottenuti dalla elicina.

D'altra parte non ho potuto eseguire per mezzo degli acidi l'idrolisi dei miei glucosidi, e non ho potuto quindi ottenere da questi i calconi corrispondenti, perchè, come fanno sempre i calconi, appena si liberano, vengono alterati dagli acidi.

Con l'acido solforico concentrato i glucosidi dei calconi, dànno colorazioni caratteristiche come fanno tutti i calconi. Le sostanze polverizzate prima di disciogliersi nell'acido solforico si colorano in rosso intenso e si hanno poi soluzioni gialle aranciate o rosse.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione della elicina. — Avendo a disposizione una certa quantità di salicina, estratta dai salici, preparai da questa la elicina, cioè il glucoside dell'aldeide salicilica, nella stessa maniera con cui Piria (1) potè ottenerla la prima volta, ossidandola cioè con acido nitrico a 20° Be', nelle condizioni più esattamente indicate in seguito da Schiff (2). Dopo cristallizzazione dall'acqua bollente, ottenni la elicina in fini aghi bianchi, fusibili a 175°.

I. — *Glucoside del 2-4'-diossi-calcone*

Gr. 4,2 di elicina e gr. 2 di p-ossi-acetofenone (fusibile a 107-108°) si disciolgono in 50 cc. di alcool etilico: alla soluzione, che è scolorata, si aggiungono 10 gr. di idrato sodico sciolti in 10 cc. di acqua: il liquido che diviene subito di color rosso scuro si lascia stare a temp. ordin. per circa 12 ore.

(1) Piria, A., *56*, 64 (1845).
(2) Schiff, A., *154*, 19 (1870).

Aggiungendo allora acido cloridrico molto diluito e freddo, si precipita una sostanza polverosa di color giallo chiaro. Si filtra alla pompa, si lava bene con acqua e si fa cristallizzare dall'alcool bollente.

Per raffreddamento, si deposita il prodotto in aghetti minutissimi che formano una massa lanosa di color giallo crema pallido.

La sostanza, riscaldata, comincia a diventare bruna sopra 250°. Si fonde decomponendosi a 257-259°.

Sostanza gr. 0,2125 ; CO_2 gr. 0,4877 ; H_2O gr, 0,1067.

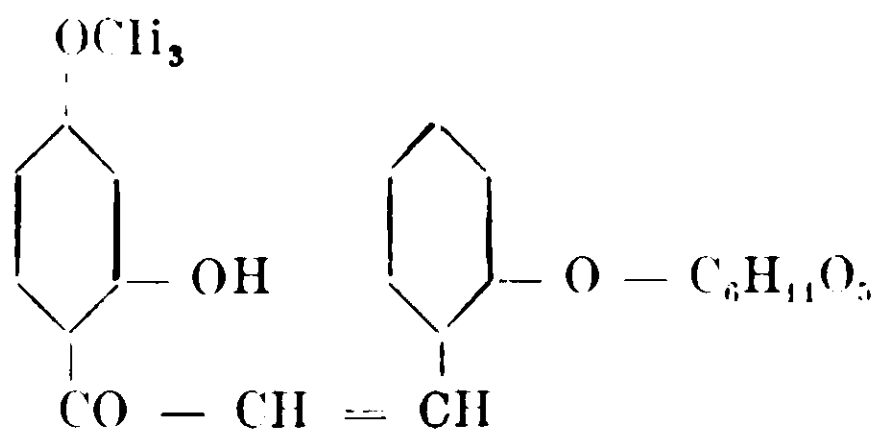
Donde °/₀ Trovato C 62,59 H 5,60

$C_{21}H_{22}O_8$ Calcolato C 62,68 H 5,49

Questo glucoside è insolubile nell'etere, nel benzolo e nell'acetone.

II. — *Glucoside del 2-2' diossi-4'-metossi-calcone.*

OCH_3 — [anello] — OH ; [anello] — O — $C_6H_{11}O_5$

CO — CH = CH

Si prepara aggiungendo 10 cc. di soluzione di idrato sodico al 40 °/₀ ad una soluzione alcoolica di gr. 2,8 di elicina e gr. 1,7 di peonolo (2-ossi-4-metossi-acetofenone).

Il liquido che assume colore giallo aranciato si lascia stare a temp. ordin. per circa 24 ore. Aggiungendo acido cloridrico diluito e freddo, si precipita il prodotto della reazione di color giallo chiaro.

Facendolo cristallizzare dall'alcool bollente, si deposita in aghetti di color giallo canario, riuniti a fiocchi fusibili a 213-215°.

Sostanza gr. 0,2787 ; CO_2 gr. 0,6236 ; H_2O gr. 0,1366.

Sostanza gr. 0,2751 ; CO_2 gr. 0,6184 ; H_2O gr. 0,1359.

Donde °/₀ Trovato C 61,02 — 61,30 ; H 5,45 — 5,50.

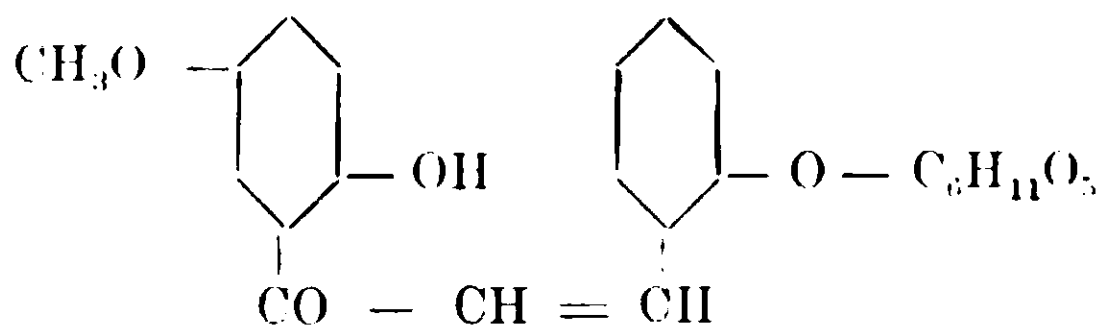
$C_{22}H_{24}O_9$ Calcolato C 61,11 H 5,55.

La sostanza è insolubile nell'etere, si scioglie poco nel benzolo bollente, più facilmente nell'acetone.

Ho potuto preparare questo medesimo glucoside da elicina e peonolo in soluzione alcoolica, adoperando come condensante la piperidina invece della soluzione di NaOH.

In questo caso però la reazione non avviene a freddo: occorre riscaldare qualche ora a b. m. Il prodotto ottenuto, dopo cristallizzazione dall'alcool, si fonde a 213-215° come quello sopra descritto.

III. — *Glucoside del 2-2'-diossi-5'-metossi-calcone.*

$$CH_3O - C_6H_3(OH) - CO - CH = CH - C_6H_4 - O - C_6H_{11}O_5$$

Si ottiene, come i composti precedenti, facendo agire l'idrato sodico sopra una soluzione alcoolica di gr. 5,2 di elicina e gr. 3 di 2-ossi-5-metossi-acetofenone (fusibile a 52°). Il prodotto greggio della reazione si fa cristallizzare dall'alcool bollente: si deposita per raffreddamento in piccoli aghetti di color giallo arancio. Fonde a 225-227°.

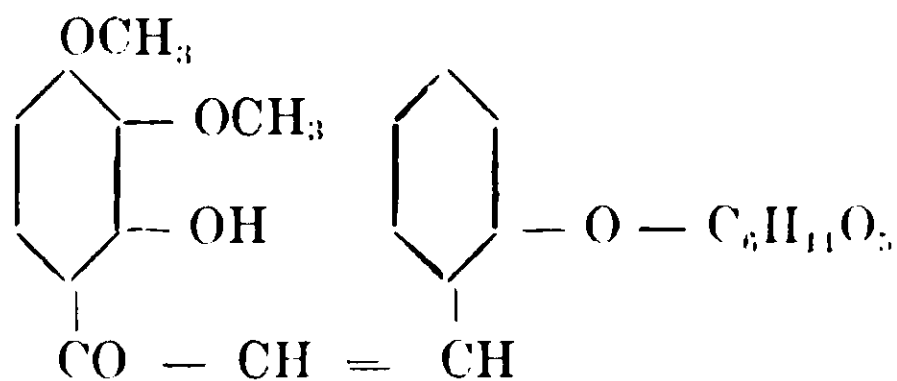
Sostanza gr. 0,2761; CO_2 gr. 0,6163; H_2O gr. 0,1392.

Donde °/₀ Trovato C 60,87 H 5,60.

$C_{22}H_{24}O_9$ Calcolato C 61,11 H 5,55.

Anche questo glucoside è insolubile nell'etere, poco solubile nel benzolo; si scioglie di più nell'acetone bollente.

IV. — *Glucoside del 2-2'-diossi-3'4'-dimetossi-calcone.*

$$(OCH_3)_2C_6H_2(OH) - CO - CH = CH - C_6H_4 - O - C_6H_{11}O_5$$

In maniera analoga a quelle prima descritte, avviene la condensazione fra la elicina e il 2-ossi-3-4-dimetossi-acetofenone (fusibile a 78°). Aggiungendo idrato sodico alla soluzione alcoolica di queste due sostanze, appare una bella colorazione gialla arancio che dopo poco diventa rossa.

Dopo aver lasciato stare il liquido per 24 ore a temp. ordin., si aggiunge acido cloridrico diluito. Il prodotto greggio della reazione che così si precipita, si fa cristallizzare dall'alcool. Si deposita una sostanza cristallina di color giallo vivo che fonde decomponendosi a 195-196°.

Sostanza gr. 0,2052 ; CO_2 gr. 0,4523 ; H_2O gr. 0,1062.

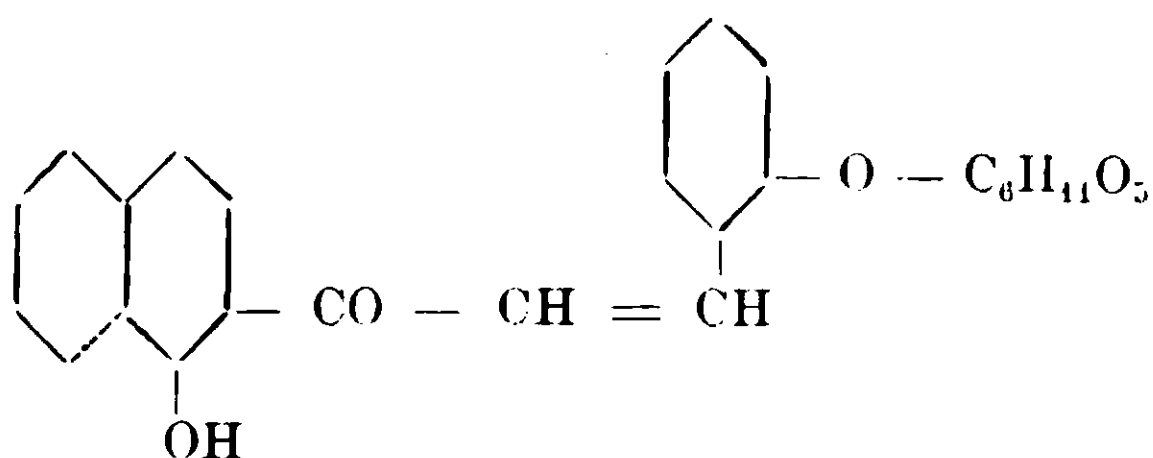
Donde °/₀ Trovato C 60,11 H 5,75.

$C_{23}H_{26}O_{10}$ Calcolato C 59,74 H 5,62.

E' insolubile nell'etere, poco solubile nel benzolo, di più nell'acetone a caldo.

Nell'alcool si discioglie più facilmente degli altri glucosidi prima descritti.

V. — *Glucoside del 2-ossi-2'-benzal-aceto-1'-naftolo.*

$$C_{10}H_6(OH)—CO—CH=CH—C_6H_4—O—C_6H_{11}O_5$$

Gr. 4 di elicina si disciolgono in 50 cc. di alcool etilico insieme con gr. 2,7 di aceto-naftolo fusibile a 100-101°, preparato da naftolo, acido acetico e cloruro di zinco fuso, secondo le indicazioni di Friedländer (1). A questa soluzione si aggiungono poi gr. 10 di idrato sodico sciolti in 10 cc. di acqua. Il liquido che prende dapprima una colorazione verde erba e poi diviene di color rosso scuro, si lascia stare 24 ore a temp. ordin. L'aggiunta di acido cloridrico diluito fa precipitare il prodotto greggio della reazione.

Si fa cristallizzare dall'alcool bollente nel quale, anche a caldo, è poco solubile.

Per raffreddamento della soluzione alcoolica si deposita il prodotto in fiocchi formati di piccolissimi aghetti di color rosso arranciato, fusibili con decomposizione a 244-246°.

Sostanza gr. 0,2139 ; CO_2 gr. 0,5206 ; H_2O gr. 0,1052

Donde °/₀ Trovato C 66,38 H 5,46

$C_{25}H_{24}O_8$ Calcolato C 66,37 H 5,30.

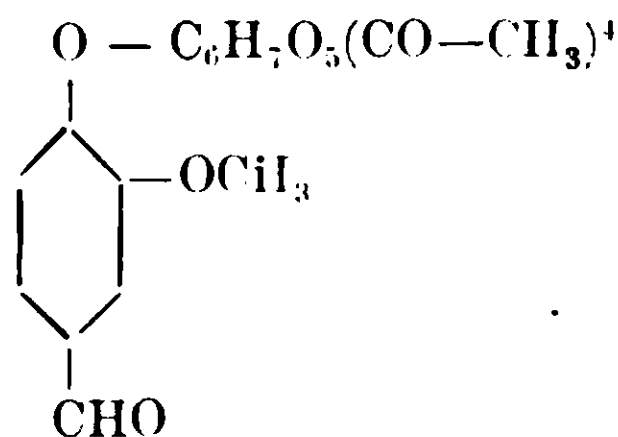
E poco solubile nell'acetone, pochissimo nel benzolo bollente, insolubile nell'etere.

(1) Friedländer B, *28*, 1946 (1895).

Preparazione della tetra-acetil-gluco-vaniglina.

$$O - C_6H_7O_5(CO-CH_3)_4$$

$-OCH_3$

CHO

Si prepara prima l'aceto-bromo-glucosio facendo reagire il bromuro di acetile sul glucosio col metodo proposto prima da Königs e Knorr (¹) e modificato da Moli (²).

Da 25 gr. di glucosio e 100 gr. di bromuro di acetile si ottengono 20 gr. di aceto-bromo-glucosio bianco cristallino fusibile a 88-89°.

Facendo reagire poi l'aceto-bromo-glucosio sciolto in etere sulla vaniglina sciolta in idrato sodico normale, nella maniera recentemente indicata da Fischer e Raske (³) si ottiene la tetra-acetil-gluco-vaniglina che cristallizzata da alcool diluito, si ha in prismi scolorati splendenti fusibili a 143-144°.

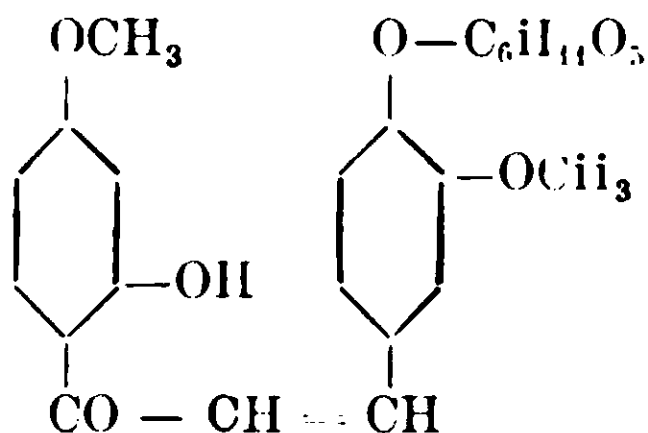
Saponificando i gruppi acetilici di questo composto con una soluzione acquosa di idrato di bario a freddo, avrei potuto isolare il glucoside della vaniglina. Ma ho creduto inutile di eseguire a parte questa saponificazione prima di fare la condensazione, perchè pensai che mettendo a reagire la tetra-acetil-gluco-vaniglina con un ossiacetofenone in soluzione alcoolica-alcalina, l'idrato sodico che adopravo come condensante, avrebbe contemporaneamente saponificati i gruppi acetilici.

VI. — *Glucoside del 2'-4-diossi-4'-3-dimetossi-calcone.*

OCH_3 $\qquad$ $O-C_6H_{11}O_5$

$-OCH_3$

$-OH$

$$CO - CH = CH$$

Ad una soluzione di gr. 4 di tetra-acetil-gluco-vaniglina e gr. 1,5 di peonolo in 50 cc. di alcool si aggiungono 20 cc. di una soluzione

(¹) Königs e Knorr, B., *34*, 957 (1901).
(²) Moli, R., 21, 44 (1902).
(³) Fischer e Raske, B., 42. 1474 (1909).

acquosa di idrato sodico al 40 $^0|_0$. Il liquido che diventa di color rosso aranciato si lascia stare a temp. ordin. per due o tre giorni e quindi si acidifica con acido cloridrico diluito. Il prodotto greggio della reazione si fa cristallizzare dall'alcool caldo, dal quale si deposita per raffreddamento cristallino di color giallo-canario. Fonde fra 220° e 225°.

Sostanza gr. 0,2413 ; CO_2 gr. 0,5255 ; H_2O gr. 0,1238.

Donde $^0|_0$	Trovato	C 59,40	H 5,70
$C_{23}H_{26}H_{10}$	Calcolato	C 59,71	H 5,62.

Questo glucoside è insolubile nell'etere e nel benzolo, poco solubile nell'acetone anche a caldo. Nell'alcool si scioglie più facilmente degli altri glucosidi preparati dalla elicina.

Devo qui rammentare e ringraziare il dott. Remo de Fazi che mi ha aiutato nella esecuzione delle esperienze descritte in questa Nota.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sulla grandezza molecolare dei metalli nelle fasi solide

Nota di M. PADOA e F. BOVINI.

(Giunta l'8 agosto 1914)

La conoscenza della grandezza molecolare dei corpi allo stato solido ha una grande importanza per le deduzioni che possono farsi sulle loro proprietà fisiche e serve di base alla teoria cinetica dei solidi. Ma non è facile di dare una dimostrazione rigorosa del valore di tale grandezza ; per le soluzioni solide, ha insegnato Van't Hoff (1) che la dimostrazione può essere data in base alla teoria delle soluzioni diluite. Pei solidi in genere, assai recentemente Tammann (2) propose di tener conto dei diagrammi di stato ; osservando che i cristalli derivanti da liquidi non polimerizzati appartengono sempre ad un sol gruppo cristallino, mentre quelli derivanti da liquidi associati sono, non sempre ma spesso, appartenenti a due gruppi, egli ritiene che si possa affermare che le molecole allo stato solido conservano il medesimo grado di complessità che allo stato liquido, ed

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie V, 322.
(2) Berichte 1911, *3618*.

allo stato gassoso, per ciò che riguarda i liquidi non polimerizzati. Comunque, sembra difficile praticamente applicare questi criteri a una quantità di corpi che sarebbe sommamente interessante di esaminare.

Più facile assai è, come ognuno sa, la determinazione del peso molecolare allo stato di soluzione, e in particolare, per ciò che riguarda gli elementi, sono note le numerose esperienze di Heycock e Neville (¹) i quali, col metodo crioscopico, dimostrarono la monoatomicità di quasi tutti i metalli in soluzioni liquide. Per ciò che concerne i metalloidi, i dati sono meno numerosi; molto interessante sarebbe il conoscerne la grandezza molecolare del carbonio in soluzione, e si tentò (²), dai diagrammi ferro-carbonio, in base alla costante crioscopica del ferro, di dedurre il peso molecolare del carbonio disciolto; il risultato sarebbe che il carbonio si troverebbe sciolto in molecole monoatomiche, tanto nelle soluzioni liquide, quanto in quelle solide: ma questa conclusione è ben lungi dall'essere accettata da tutti (³).

Veramente, questa deduzione potrebbe essere avvalorata, secondo il nostro avviso, dal contegno di un elemento analogo: il silicio. Fra le numerose serie di ricerche sulle leghe metalliche, fatte dagli allievi di Tammann, si trova un lavoro di Rudolfi (⁴) sulle leghe rame-silicio.

Questo autore viene alla conclusione che a temperature vicine al punto di fusione del rame e con miscele povere di silicio, questo si scioglie semplicemente nel rame; composti silicio-rame non si formano che a temperature più basse, in miscele più ricche di silicio. Dal diagramma tracciato dall'autore rileviamo i seguenti dati riguardanti i punti di congelamento:

(¹) Ceutratblatt 1889, 1, *666*, II, *1042*; 1890, I, *894*; 1891, I, *129*; ecc.

(²) Roozeboom, Eisen und Stahl vom standpunkte der Phasenlehre, Zeitschrift für physikalische Chemie XXXIV, 479. I calcoli sono di Roberts Austen, Stansfield e Jüptener.

(³) Vedi, ad esempio, Wm. C. Mc C. Lewis. Zeitschrift für Elektrochemie (1912) 158.

(⁴) Zeitschrift für anorganische Chemie, 53 *218*.

Concentraz. del silicio %, di lega	Punto di congelamento
0,000	1083°
0,98	1071°
1,96	1055°
2,93	1031°
3,91	1009°

D'altra parte, dal diagramma rame-bismuto [1] si hanno i dati seguenti:

Concentrazione	Punto di congelam.	Abbassamento	K
0,000	1083°	0.0	--
2,145	1074°	9.0	874,5

Dal calore di fusione del rame [2], applicando la nota formula $K = \frac{0{,}02T^2}{W}$ si calcola pel rame la costante d'abbassamento K = 855 che concorda abbastanza bene colla precedente. Tenendo conto di quest'ultimo valore pel silicio sciolto nel rame, si calcolano i pesi molecolari seguenti:

Concentrazioni corrette	Abbassamenti	P. mol.	Coefficiente di ripartizione *a*	P. mol. corretti [3]
0.999	12°	70,4	0,55	32,7
1,999	28°	61,05	0.50	30,5
3,018	52°	49,7	0.52	26,1
4,070	74°	47,02	0,48	24,5

La media è 28.4, e il peso atomico del silicio è 28,3; dunque il silicio sarebbe sciolto allo stato monoatomico. Lo stesso diagramma starebbe anche a dimostrare (per la forma della curva coniugata) che questa monoatomicità si mantiene anche nelle soluzioni solide di silicio nel rame.

Ognuno comprende che, una volta assodata rigorosamente tale grandezza molecolare, sarebbe possibile istituire un confronto fra le proprietà fisiche del silicio monoatomico e di quello polimerizzato,

(1) K. Jeriomin, Zeitschrift für anorganische Chemie, 55, *412*.

(2) J. W. Richards, Landolt, Physikalisch-chemische Tabellen, 470.

(3) La correzione, formandosi in questo caso soluzioni solide, si fa in base alla formula $Mc = M(1 - \alpha)$ dove α è il coefficiente di ripartizione del silicio fra la fase solida e la liquida, calcolato con la maggiore approssimazione possibile in base al diagramma citato.

forse con notevole vantaggio per la risoluzione di varie questioni.

Una delle questioni più importanti che doveva risolvere la teoria cinetica dei solidi, era la deduzione della legge di Dulong e Petit, e soprattutto la spiegazione delle note deviazioni cui va soggetta. Vi fu chi attribuì queste deviazioni al diverso valore del volume atomico e del peso atomico, ed alla varia complessità di aggregazione [1]. Ed infatti non poteva a meno di colpire l'osservazione che gli elementi che maggiormente deviano dalla regola sono quelli di minor volume atomico e quelli che, per avere maggior tendenza alla polimerizzazione, dànno più facilmente modificazioni allotropiche.

Recentemente il teorema di Nernst ha messo in luce la convergenza dei calori specifici alle basse temperature; e le misure di calore specifice eseguite da Nernst e collaboratori hanno dimostrato che i suoi valori tendono ad annullarsi tutti a temperature bassissime.

Lindemann [2] ha dato, per calcolare il calore specifico dei metalli, una formula nella quale entra la temperatura assoluta di fusione del corpo: quanto più essa à alta, tanto minore risulta il calore specifico. Ma, con tutto questo, non si può dire che venga messa in disparte la questione della complessità molecolare; chè, anche entrando nell'ordine di idee di chi ragiona sulla base dell'ipotesi dei quanti, il grado di polimerizzazione avrà sempre un'influenza decisiva sul grado di libertà nella vibrazione molecolare e sulla temperatura di fusione.

Nelle esperienze di cui esporremo i risultati, ci siamo occupati della determinazione della grandezza molecolare dei metalli in soluzione solida. A tal uopo bastava dimostrare rigorosamente la costanza di un rapporto di concentrazioni nella fasi liquida e solida. Quando da una soluzione diluita di concentrazione C_l si separa una soluzione solida di concentrazione C_s, ed il rapporto $\frac{C_s}{C_l}$ si mantiene costante, allora si può ritenere accertato che il corpo sciolto allo stato solido ha la stessa grandezza molecolare che allo stato liquido. Per trovare il valore della concentrazione nella fase solida, è necessario conoscere la composizione dei cristalli separati all'inizio del congelamento,

(1) F. Richarz, Zeitschrift für anorganische Chemie 58. *356*, 59, *146*; A. Wigand, Naturwissenschaftliche Rundschau. 1907, *301*.

(2) Physikalische Zeitschrift, 11. *609*, 1910.

e, come indice della quantità d'acqua madre, è necessaria la presenza di una terza sostanza, che qui non poteva essere che un metallo. Non sono numerosi i casi di leghe ternarie che si prestino a questa ricerca; infatti occorre avere due metalli che diano soluzioni solide fra loro, ed un terzo che non ne dia con nessuno dei due, nè che si combini con essi, almeno nell'intervallo di temperature in cui vien fatta la ricerca. Tuttavia, l'estensione presa oggi dallo studio delle leghe permette di accertare che, ad esempio, le leghe di stagno-cadmio-bismuto [1]; e cadmio-mercurio-bismuto [2], sono appropriate all'uso nostro. Finora abbiamo sperimentato appunto con leghe di stagno, cadmio e bismuto: i primi due metalli dànno un eutectico e soluzioni solide limitatamente, che si trasformano, poco al disopra di 100°, in un composto Sn_4Cd; stagno e bismuto, come pure cadmio e bismuto, dànno semplicemente degli eutectici, senza formazione di soluzioni solide. Nelle leghe ternarie non si hanno altre complicazioni almeno alle temperature di solidificazione delle leghe da noi esaminate, che giacciono intorno ai 200°.

Per separare i cristalli, abbiamo pensato dapprima di far fondere la massa metallica in una piccola stufa elettrica, facendola poi raffreddare lentamente; speravamo così di avere nelle parti esterne i cristalli esenti d'acqua madre. Ma le analisi fatte ci dimostrarono che non si potevano in questo modo ottenere separazioni soddisfacenti. Senza sperarne molto, abbiamo poi tentato la separazione col solito metodo di van Bijlert, ma il risultato fu assai buono.

Dai 130 ai 150 grammi di lega venivano fusi in una capsula di porcellana e rapidamente introdotti nell'apparecchio che serve alla separazione dei cristalli. Per evitare una ossidazione eccessiva, facevamo passare attraverso il tappo una corrente di anidride carbonica. L'apparecchio era immerso in un bagno di paraffina, che era sufficiente, non dovendosi oltrepassare i 250°-260°. Una volta iniziata la cristallizzazione, lasciavamo scendere il liquido nella parte inferiore dell'apparecchio ed i cristalli rimanevano con l'aspetto di una massa spugnosa. Una volta acquistata la pratica, si ottengono separazioni nette e quindi cristalli con poca acqua madre, come lo dimostra l'ultima delle nostre esperienze, da noi citata per seconda, per seguire l'ordine crescente delle concentrazioni.

(1) Stoffel, Zeitschrift fur anorganische Chemie, **53**, *137*.
(2) Parravano, Leghe metalliche, I, **114**.

L'analisi delle leghe veniva eseguita nel modo seguente: gr. 1,5 circa di lega venivano trattati con acido nitrico, poi con ammoniaca e solfuro ammonico. Lo stagno passava in soluzione e si dosava come ossido dopo averlo precipitato come solfuro con un acido diluito, dalla decima parte della soluzione. I solfuri di cadmio e bismuto venivano trasformati in nitrati; il bismuto, fatto precipitare con acqua, come nitrato basico, e pesato come ossido; il cadmio, trasformato in solfato, trattando con acido solforico la soluzione residuale preventivamente concentrata. Si analizzarono tanto i cristalli quanto l'acqua madre, per poter fare un calcolo degli errori d'analisi: infatti, conoscendo la composizione della lega di partenza, si può vedere così l'errore d'analisi complessivo per ciascuno dei componenti, e fare le correzioni relative.

Ciò posto, ecco i risultati delle tre esperienze da noi fatte:

I.

Lega iniziale		Cristalli		Acqua madre	
		trovato	corretto	trovato	corretto
Sn	90,27	91,21	91,28	90,03	90,03
Cd	4,79	4,76	4,83	4.73	4,77
Bi	4,94	4,05	3,90	5,29	5,20

Percento di acqua madre nei cristalli = 75.

Concentraz. del cadmio rispetto allo stagno nel liquido: $C_l = 5.306$.

» » » » » » nei cristalli: $C_s = 5.233$.

$$\frac{C_s}{C_l} = 0.986.$$

II.

Lega iniziale		Cristalli		Acqua madre	
		trovato	corretto	trovato	corretto
Sn	88	91,05	91,05	87,11	87,11
Cd	8	8,20	8,17	7,90	7,87
Bi	4	0,80	0,78	5,05	5,02

Percento di acqua madre nei cristalli = 15,53.

Concentraz. del Cd rispetto allo Sn nel liquido: $C_l = 9.091$.

» » » » » » nei cristalli: $C_s = 8,962$.

$$\frac{C_s}{C_l} = 0,985.$$

III.

Lega iniziale		Cristalli		Acqua madre	
		trovato	corretto	trovato	corretto
Sn	85	87,10	87,00	83,70	86,66
Cd	10	10,08	10,00	9,95	9,86
Bi	5	3,45	3,00	6,95	6,48

Percento di acqua madre nei cristalli = 46,30.
Concentraz. del Cd rispetto alla Sn nel liquido: C_l = 11,763.
» » » » » » nei cristalli: C_s = 11.259.

$$\frac{C_s}{C_l} = 0,957.$$

Da queste cifre si rileva che da soluzioni liquide di cadmio nello stagno si separano soluzioni solide di concentrazione molto vicina; il coefficiente di ripartizione è sensibilmente costante, e però è dimostrato che in soluzione solida nello stagno il cadmio ha la stessa grandezza molecolare che nelle soluzioni liquide, e quindi è monoatomico. Come avviene di solito, i cristalli separati si impoveriscono maggiormente di cadmio per le concentrazioni più forti, ciò che è dimostrato dalla diminuzione del coefficiente di ripartizione coll'aumentare della concentrazione. Notiamo ancora, che le nostre esperienze vengono a confermare i dati di Stoffel su questa lega ternaria, ed in genere, i risultati dell'analisi termica.

Nella parte sperimentale di questo lavoro siamo stati validamente coadiuvati dal laureando sig. Carlo Marani.

Bologna — Istituto di chimica generale.

Relazione fra la costituzione e la fototropia.
Nota di M. PADOA.

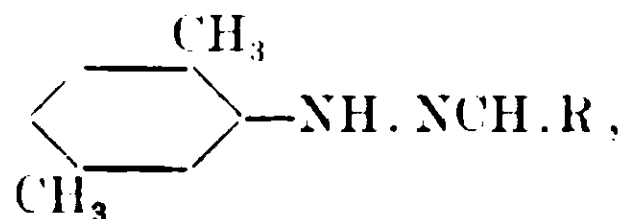
Oggetto di questa Nota è un quadro riassuntivo delle ricerche eseguite da me e da alcuni miei collaboratori sull'influenza della costituzione nella fototropia degli idrazoni e degli osazoni.

Idrazoni.

Sostituzione nel nucleo idrazinico (1).

In una breve Nota da me pubblicata con F. Graziani (2), si constatò che mentre la fototropia si osserva negli idrazoni derivanti da idrazine con nuclei aromatici sostituiti in posizione *meta* o in posizione *para* rispetto al gruppo NH, essa non si verifica affatto nel caso delle idrazine ortosostituite. Questa regola abbisognava di ulteriori verifiche, e queste furono ottenute completamente coll'esame dei composti derivanti dalla 1-4-5 (CH_3 : CH_3 : NH)- dalla α-naftil- e dalla 1-3-5 xilil-idrazina.

Per obbedire alle regole sopra citate, la prima di queste, che ha un metile vicino all'azoto, non doveva dare derivati fototropi; ed infatti nessuno degli idrazoni del tipo

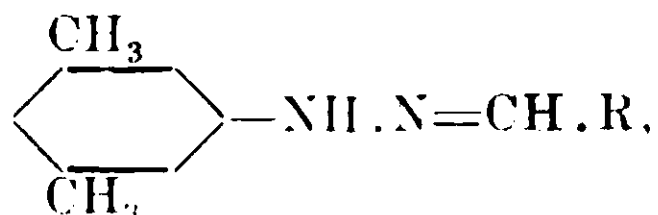
$$\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C_6H_3}}—NH.NCH.R,$$

risultò fototropo. Così pure la α-naftilidrazina non fornì alcun idrazone fototropo.

Particolarmente interessante si presentava lo studio della terza idrazina; questa contiene due metili in posizione *meta*- rispetto all'azoto. Ora si è veduto (loc. cit.) in precedenza che la presenza di un solo metile in posizione *meta*- rispetto all'azoto permette una debole fototropia. Si poteva pensare che tale proprietà fosse favorita dalla introduzione di un secondo metile in posizione *meta*-; ma riflettendo che i fenilidrazoni sono quasi tutti fototropi, mentre che i m-tolilidrazoni lo sono in minor numero e più debolmente, appariva

(1) Queste esperienze furono eseguite in collaborazione con F. Graziani e con F. Bovini.
(2) Gazz. chim. ital. 1911, I, 385.

più probabile che fra gli 1, 3, 5-xililidrazoni la fototropia dovesse verificarsi raramente.

La preparazione della 1, 3, 5-xililidrazina presentò notevoli difficoltà; e non potendo disporre che di piccole quantità di tale sostanza, l'esame fu limitato soltanto a 4 idrazoni del tipo

$$\text{(CH}_3\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{—NH.N=CH.R.}$$

Tuttavia, risultò accertato che si verifica la seconda ipotesi, giacchè uno solo dei 4 composti preparati è fototropo, ed assai debolmente.

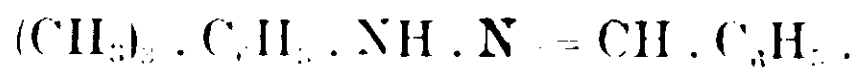
I. *1, 4, 5-xililidrazoni.*

1, 4, 5-xililidrazina. Fu preparata per la prima volta da Plancher e Caravaggi ([1]). Io l'ho ottenuta col metodo indicato da questi AA., e che già ci ha servito nel caso degli isomeri 1, 3, 4 ed 1, 2, 4. Il cloridrato ottenuto fondeva a 209° (P. e C. 206°).

Gli idrazoni che seguono vennero tutti ottenuti per aggiunta dell'aldeide alla soluzione acquosa e calda del cloridrato dell'idrazina, in presenza di acetato sodico: al solito, lo scuotimento favorisce la formazione dello idrazone.

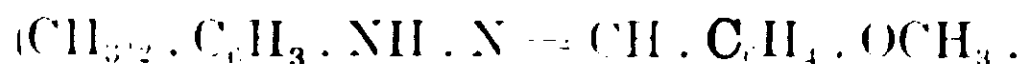
Non risulta che nessuno di questi composti sia stato prima d'ora preparato.

1. 1, 4, 5-*xililidrazone della benzaldeide.*

$$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_5 .$$

Dall'acido acetico glaciale si ottiene in aghetti giallo-sporchi. P. F. 89°. *Non è fototropo.*

Calcolato: N % 12,50; trovato: 12,61.

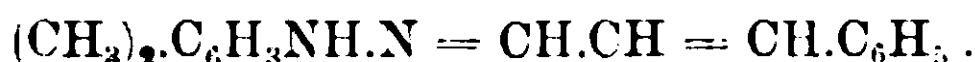
2. 1, 4, 5-*xililidrazone dell'anisaldeide.*

$$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3 .$$

Dall'alcool in fogliette bianco giallognole. P. F. 117°. *Non fototropo.*

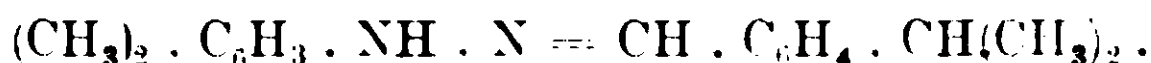
Calcolato: N % 11,02; trovato: 11,05.

([1]) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, 1905, 1, 158.

3. 1, 4, 5-*xililidrazone dell'aldeide cinnamica.*

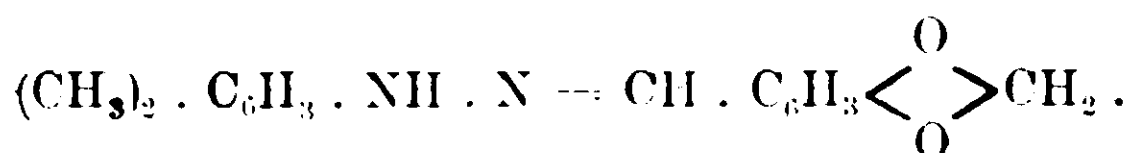
$(CH_3)_2.C_6H_3NH.N = CH.CH = CH.C_6H_5$.

Dall'alcool in aghetti gialli, fondenti a 121°. *Non è fototropo.*
Calcolato: N °/₀ 11,20 ; trovato: 11,27.

4. 1 , 4 , 5-*xililidrazone del cuminolo*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$.

Cristallizza dall'alcool in aghetti gialli ; P. F. 85°. *Non è fototropo.*

Calcolato : N °/₀ 10,53 ; trovato : N °/₀ 10,63.

5. 1 , 4 , 5-*xililidrazone del piperonale*

$$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CH_2 .$$

Si ottiene dall'alcool in scagliette gialle, che fondono a 135°. *Non è fototropo.*

Calcolato: N °/₀ 10,45 ; trovato: N °/₀ 10,57.

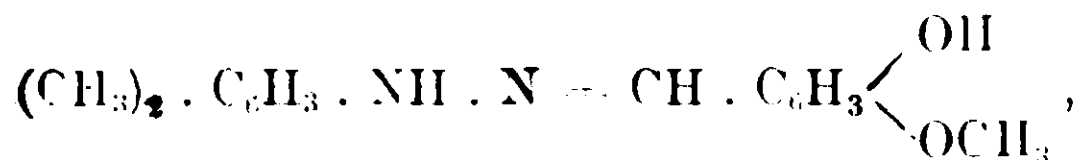
6. 1 , 4 , 5-*xililidrazone dell'aldeide p-toluica.*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3$

Dall'alcool in minute fogliette appena gialle: P. F. 109°. *Non è fototropo.*

Calcolato : N °/₀ 11,77 : trovato : N °/₀ 11,94.

7. 1 , 4 , 5-*xililidrazone della vanillina.*

$$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_3 \langle {}^{OH}_{OCH_3} ,$$

Cristallizza dall'alcool in finissimi aghi bianchi. Fonde a 158°. *Non è fototropo.*

Calcolato : N °/₀ 10,37 ; trovato : N °/₀ 10,37.

8. 1 , 4 , 5-*xililidrazone dell'aldeide salicilica.*

$(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . N = CH . C_6H_4 . OH$.

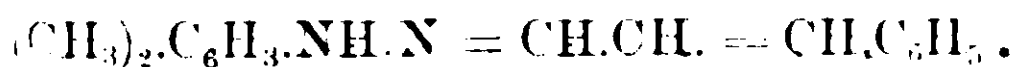
Si ha dall'alcool in scagliette appena gialle, *non fototrope* P. f. 134°.

Calcolato N °/₀ 11,67 ; trovato : N °/₀ 11, 70.

II. 1 , 3 , 5-*xililidrazoni.*

Cloridrato di 1 , 3 , 5-*xililidrazina.* Questa base che non risulta sia stata preparata finora, si ottiene diazotando la 1 , 3 , 5-xilidina. Quest'ultima fu ottenuta partendo dalla 1 , 3 , 4-xilidina, per mezzo di numerosi passaggi descritti da Wroblewsky [1]. Da 100 gr. di 1 , 3 , 4-xilidina, furono ottenuti circa gr. 20 di 1 , 3 , 5-xilidina, che bolliva, conforme ai dati dell'A. citato, a 220-221°. La base venne trasformata nel composto diazoico corrispondente, e questo ridotto col metodo già accennato; senonchè l'aggiunta finale di acido cloridrico, che di solito fa precipitare il cloridrato dell'idrazina, in questo caso non produsse l'effetto desiderato. Ciò accade perchè il cloridrato di questa idrazina è solubilissimo tanto in acqua che in acido cloridrico concentrato. Per ottenerlo in istato di una purezza relativa, si dovette concentrare a b. m. fino a secchezza la soluzione cloridrica, seccare nel vuoto il residuo ed estrarlo con alcool assoluto, che lasciava indietro il cloruro di sodio. La soluzione alcoolica, bollita con carbone animale, e saturata con acido cloridrico gassoso, lasciava depositare una piccola parte del cloridrato; ciò che dimostra la grande solubilità di questo cloridrato anche in alcool. Per ottenere tutto il cloridrato si dovette svaporare nel vuoto l'alcool. Non fu possibile cristallizzare il cloridrato da altri solventi, cosicchè rinunciai ad averlo puro. Tuttavia questo prodotto si prestava alla preparazione degli idrazoni.

1. 1, 3, 5-*xililidrazone dell'aldeide cinnamica.*

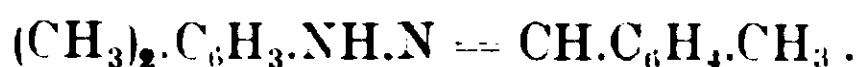
$$(CH_3)_2.C_6H_3.NH.N = CH.CH = CH.C_6H_5 .$$

Al cloridrato dell'idrazina sciolto in acqua si aggiunge acetato sodico: precipita l'acetato della base, che per riscaldamento fonde sotto l'acqua: aggiungendo l'aldeide ed agitando, dopo poco si separa l'idrazone solido.

Dall'alcool si ha in mammelloncini gialli. *E' fototropo*: al sole, in 2 o 3 minuti il colore diventa più intenso con tendenza al cioccolato: per riscaldamento a circa 75°-80° il colore ritorna al primitivo: retrocede pure se mantenuto al buio poco più di un giorno. Fonde a 142°-143°, con lieve imbrunimento.

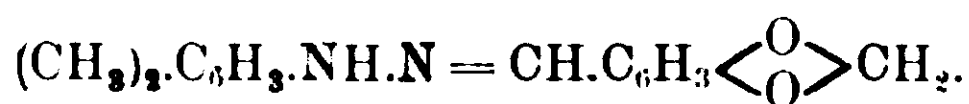
Calcolato: N %, 11.20: trovato: 11.39.

[1] Liebig's Ann., *207*, 93.

2. 1, 3, 5-*xililidrazone dell'aldeide p. toluica.*

$(CH_3)_2.C_6H_3.NH.N = CH.C_6H_4.CH_3$.

Si prepara come il precedente. Cristallizza dall'alcool in aghetti gialli, che si dispongono in rosette: P. F. 119°. *Non è fototropo.*

3. 1, 3, 5-*xililidrazone del piperonale.*

$(CH_3)_2.C_6H_3.NH.N = CH.C_6H_3 <^{O}_{O}> CH_2$.

Si ottiene nel solito modo. Dall'alcool in aghetti gialli: fonde a 135°-136°, dando un liquido bruno. *Non è fototropo.*

4. 1, 3, 5-*xililidrazone dell'anisaldeide.*

$(CH_3)_2.C_6H_3.NH.N = CH.C_6H_4.OCH_3$.

Si ha dall'alcool in aghetti giallo-sporchi: fonde a 144°-145° in un liquido bruniccio. *Non è fototropo.*

III. *α-naftilidrazoni*

α-naftilidrazina. Preparammo dapprima questa base per diazotazione della α-naftilamina col metodo di E. Fischer [1]: senonchè, l'esiguo rendimento che si otteneva anche facendo uso di un prodotto purissimo, e principalmente la difficoltà di avere della base pura, ci distolsero ben presto da questa via.

Potemmo infatti persuaderci che è condizione assolutamente necessaria per ottenere gli α-naftilosazoni, di poter disporre di α-naftilidrazina purissima.

Tale si può facilmente ottenere con un metodo praticato da L. Hoffmann [2], e cioè riscaldando in tubo chiuso a 160°, per sei ore, dell'α-naftolo con un eccesso di idrato di idrazina.

La base viene cristallizzata dall'etere e si ottiene in scagliette bianco giallognole, che fondono a 116°-117°.

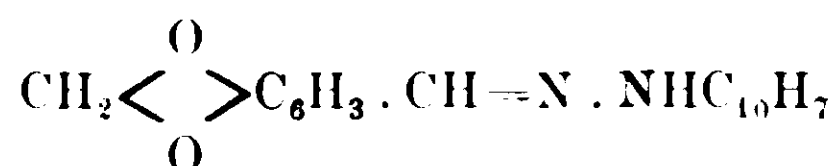
Si altera facilmente all'aria, ma si conserva abbastanza bene sotto etere.

Gli idrazoni corrispondenti, nessuno dei quali era noto finora, furono preparati sospendendo l'α-naftilidrazina in acqua e acido acetico, e aggiungendo goccia a goccia l'aldeide o la sua soluzione alcoolica quando essa era solida.

(1) Liebigs Annalen *232*, 236.
(2) Berichte XXXI, 2909.

Agitando tortemente, si separarono gli idrazoni, i quali, lavati a lungo con acqua e acido acetico, furono cristallizzati per la maggior parte dall'alcool.

1 α-naftilidrazone del piperonalio

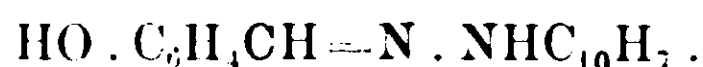
$$CH_2<\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}>C_6H_3 . CH=N . NHC_{10}H_7$$

Cristallizza dell'alcool in aghi giallo-verdastri. Fonde a 147°.

Analisi:

Calcolato, N % 9,65: Trovato, N % 9,54.

Non è fototropo.

2. α-naftilidrazone dell'aldeide salicilica

$$HO . C_6H_4CH=N . NHC_{10}H_7 .$$

Cristallizza dall'alcool in aghetti lucenti giallo-dorati che fondono a 134°.

Analisi:

Calcolato, N % 10,69; Trovato, N % 10,80.

Non è fototropo

3 α-naftilidrazone della vanillina

$$(OH) (OCH_3): C_6H_3CH=N . NHC_{10}H_7$$

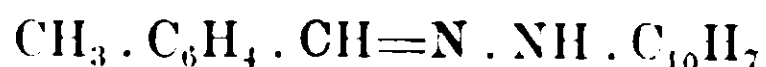
Cristallizza da una miscela di etere ed etere di petrolio in una polvere cristallina di colore giallognolo.

Non è stabile, giacchè all'aria imbrunisce dopo pochi giorni.

Calcolato, Azoto; 9,59 Trovato, Azoto; 9,59.

Non è fototropo.

4. α-naftilidrazone dell'aldeide p-toluica

$$CH_3 . C_6H_4 . CH=N . NH . C_{10}H_7$$

Cristallizza dall'alcool in aghetti di color giallo-verdastro, che fondono a 152°.

Calcolato, N % 10,77; Trovato, N % 10,71.

Non è fototropo..

IV. *Influenza degli auxocromi* [1]

In questi ultimi tempi è stato notato che quegli stessi gruppi che determinano il colore o ne aumentano l'intensità (auxocromi) esercitano anche una influenza su altre proprietà, quali la luminescenza e la fluorescenza [2]. Per questa ragione ho pensato di ricercare se l'introduzione di auxocromi nelle sostanze fototrope abbia qualche influenza sulla comparsa o sulla intensità della fototropia.

Già dalle proprietà fototrope dei composti descritti in precedenza si può trarre qualche deduzione in proposito. Gli idrazoni di aldeidi che contengono auxocromi presentano una fototropia in generale più intensa di quelli di aldeidi che non ne contengono. Così noi vediamo che il β-naftilidrazone della anisaldeide è più fototropo del corrispondente idrazone della benzaldeide, il p-tolilidrazone del piperonalio è molto più fototropo di quello della benzaldeide. e cosi via. Per gli osazoni come si vedrà in seguito, questo fatto è ancor più manifesto e si osserva che quasi tutti quelli del piperile e dell'anisile sono assai sensibili alla luce, mentre che quelli del benzile non lo sono che poco o affatto.

Inoltre sembra avere importanza anche qui la *posizione* degli auxocromi: e così sono più fototropi gli idrazoni dell'aldeide anisica (OCH_3 in posizione *para*) di quelli dell'aldeide salicilica (OH in posizione *orto*).

Ho ancora voluto esaminare l'effetto prodotto dall'introduzione di un auxocromo nel gruppo idrazinico. E' noto che l'*ossidrile* è un forte auxocromo, e però sarebbe stato desiderabile adoperare un'idrazina proveniente da un amidofenolo ;ma tali idrazine essendo assai poco stabili, si è preferito impiegare per ora una idrazina contenenl'*ossimetile* (che pure agisce come auxocromo) e precisamente l'*anisidrazina* :

$$CH_3O\langle\quad\rangle NH \, . \, NH_2$$

(1) Queste esperienze furono eseguite con L. Santi.

(2) Cfr. A. Kauffmann, Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen (Stuttgart, 1904), Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution (Stuttgart, 1906); Die Auxocrome Stuttgart, 1907). H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution (Leipzig, 1911).

Dal confronto degli otto anisidrazoni preparati con i corrispondenti fenilidrazoni, risultano alcune irregolarità: infatti, ad anisidrazoni fototropi corrispondono talora fenilidrazoni non fototropi, e viceversa. In linea generale però si può notare negli anisidrazoni un lieve indebolimento del fenomeno e soprattutto una maggior lentezza nel retrocedere all'oscuro. Fa eccezione l'anisidrazone del cuminolo che retrocede con velocità quasi simile a quella di coloramento alla luce solare diretta.

Preparazione dell'anisidrazina. — Questa base è già stata preparata e descritta col nome di p-metossifenilidrazina da J. Altschul [1] Questo autore l'ha ottenuta con lo stesso metodo che gli aveva prima servito a preparare la p-metossifenilidrazina, ossia diazotando l'anisidina, trasformando il sale diazoico ottenuto in p-metossidiazobenzolsolfonato sodico mediante soluzione alcalina di solfito sodico, riducendo con polvere di zinco e acido acetico a p-metossifenilidrazinsolfonato e infine scindendo quest'ultimo mediante acido cloridrico alcoolico. L'A. otteneva in questo modo il cloridrato dell'anisidrazina. Io ho verificato che si può ottenere un rendimento molto soddisfacente, oltre ad una maggior rapidità di preparazione, diazotando l'anisidina riduceudo il sale diazoico con cloruro stannoso: con che si ha subito l'anisidrazina sotto forma di clorostannato, da cui è facilissimo ottenere la base con soluzione concentrata di soda caustica.

La preparazione fu eseguita nel seguente modo:

20 gr. di anisidina, accuratamente polverizzata, sono stati versati a poco a poco agitando in una miscela di 150 cc. d'acqua e 40 cc. di acido cloridrico fumante. Nella soluzione raffreddata a 0° si è fatta cadere a goccia a goccia una soluzione di gr. 11,5 di nitrito sodico in 80 cc. d'acqua, avendo cura che la temperatura non salisse mai oltre i 5°. Nel liquido ottenuto si è versata lentamente una soluzione fredda di 80 gr. di cloruro stannoso in 80 cc. di acido cloridrico fumante, con che si è ottenuta una poltiglia densa biancastra di clorostannato di anisidrazina. Dalla soluzione acquosa di questo sale si è spostata la base mediante un forte eccesso di idrato sodico, raffreddando per evitare un riscaldamento troppo forte. L'anisidrazina, filtrata e cristallizzata dall'etere, si presenta in magnifiche ta-

[1] Berichte, XXV, 1842 (1892).

volette esagonali incolore che fondono a 66° (secondo Atschul a 65°). E' assai instabile.

I seguenti anisidrazoni, di cui nessuno era noto precedentemente, sono stati preparati sospendendo l'anisidrazina in acqua, sciogliendola con la quantità necessaria di acido acetico e aggiungendo a goccia a goccia l'aldeide o la sua soluzione alcoolica se essa è solida; agitando fortemente si separano gli idrazoni corrispondenti, che vengono lavati a lungo con acqua acidulata con acido acetico, e cristallizzati dall'alcool, in cui sono tutti solubilissimi a caldo.

1. *Anisidrazone della benzaldeide.*

$$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_5 .$$

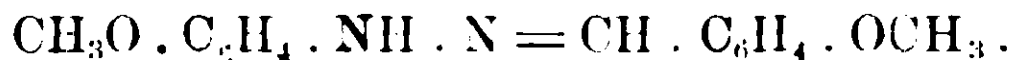
Dall'alcool cristallizza in aghetti finissimi setacei, di color giallo assai debole. Fonde a 123°.

Analisi:

Calcolato: N % 12,39; trovato: N % 12,43.

E' fototropo. Al sole, in tre o quattro minuti assume una bella colorazione rosea che scompare per riscaldamento fra 105° e 110°. Al buio si scolora completamente in sette o otto giorni, purchè lo si tenga fuori del contatto dell'aria, la quale produce alterazione.

2. *Anisidrazone dell'anisaldeide.*

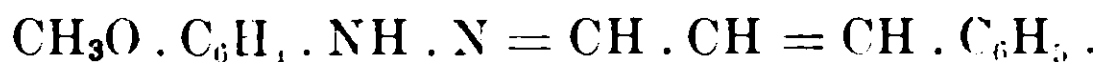
$$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3 .$$

Dall'alcool cristallizza in squame lucenti gialle. Fonde a 126°. Questo composto si altera dopo alcuni giorni, imbrunendo.

Analisi:

Calcolato: N % 10,94; trovato: N % 10,98.

Non è fototropo.

3. *Anisidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5 .$$

Dall'alcool cristallizza in aghi corti e grossi, opachi, riuniti in rosette, di color giallo intenso. Fonde a 126°,5.

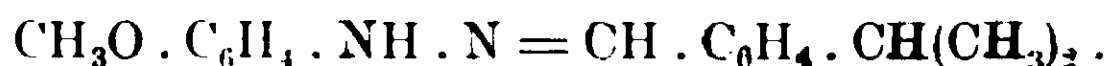
Analisi:

Calcolato: N % 11,11; trovato: N % 11,27.

E' fototropo. Al sole, in due o tre minuti si colora in bruno cioccolato. Il punto di scoloramento giace intorno a 70°. Al buio si

scolora abbastanza rapidamente nelle prime ore; però non del tutto, perchè si altera lievemente.

4. *Anisidrazone del cuminolo.*

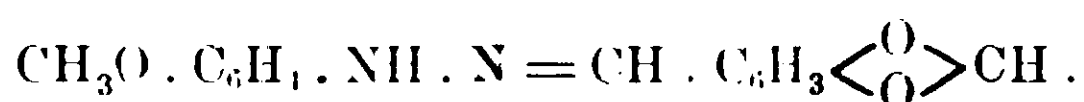
$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N = CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2 \cdot$$

Cristallizza dall'alcool in aghi fini, pieghevoli, lunghi anche oltre un cm., di color giallo chiaro. Fonde a 99°. E' il meno stabile di tutti gli idrazoni di questa serie, poichè dopo ventiquattr'ore arrossa, e in due giorni è completamente trasformato in una pece rosso-bruna.

Analisi :

Calcolato : N % 10,45 ; trovato : N % 10,57.

E' fototropo. Al sole, in due o tre minuti si colora in roseo pallido, e al buio o anche alla luce di una camera retrocede quasi altrettanto rapidamente. Per questa sua velocità di retrocessione non è possibile determinarne il punto di scoloramento.

5. *Anisidrazone del piperonalio.*

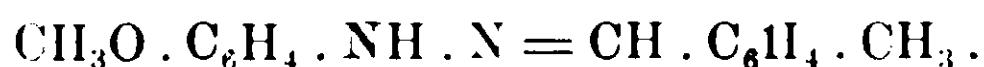
$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N = CH \cdot C_6H_3{<}{}^{O}_{O}{>}CH \cdot$$

Cristallizza dall'alcool in aghetti lucenti di color giallo verdastro. Fonde a 134°-135°.

Analisi :

Calcolato : N % 10,37 ; trovato : N % 10,37.

E' fototropo. Al sole, in due minuti imbrunisce. Il suo punto di scoloramento si trova intorno a 110°. Al buio è lentissimo a retrocedere : occorre una quindicina di giorni perchè riacquisti la colorazione primitiva.

6. *Anisidrazone dell'aldeide p-toluica.*

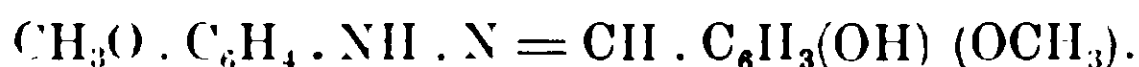
$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N = CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot$$

Cristallizza dall'alcool in scagliette gialle, lucenti. Fonde a 131°.

Analisi :

Calcolato : N % 11,67 ; trovato : N % 11,78.

Non è fototropo.

7. *Anisidrazone della vanillina.*

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N = CH \cdot C_6H_3(OH)\,(OCH_3).$$

Cristallizza dall'alcool in minuscoli prismetti lucenti, di color giallo pallido. Fonde a 125°-126°. E' alquanto instabile, giacchè imbrunisce rapidamente dopo un giorno o due.

Analisi:

Calcolato: N °/₀ 10,30; Trovato: N °/₀ 10,22.

E' fototropo. Al sole, in due o tre minuti assume una bella colorazione rosea che scompare per riscaldamento fra 90° e 100°. La sopraddetta instabilità del composto impedisce di seguire lo scoloramento al buio.

8. *Anisidrazone dell'aldeide salicilica.*

$$CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, NH \,.\, N = CH \,.\, C_6H_4 \,.\, OH.$$

Cristallizza dall'alcool in magnifici aghi giallo-verdi. Fonde a 132°.

Analisi:

Calcolato: N °/₀ 11,57; Trovato: N °/₀ 11,59.

Non è fototropo.

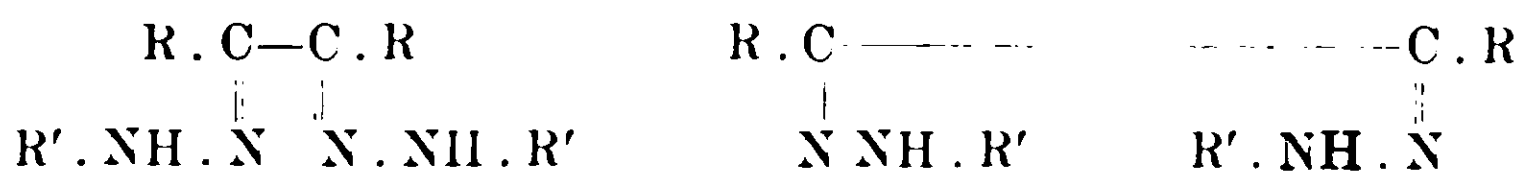
Osazoni [1].

In queste sostanze venne rilevata la fototropia da H. Biltz [2], il quale ottenne una serie di osazoni ossidando dei fenilidrazoni. Noi abbiamo voluto esaminare degli osazoni derivanti da altre idrazine, come le totil- e le naftil-idrazine; abbiamo incontrato delle notevoli difficoltà nella loro preparazione, tuttavia abbiamo potuto ottenere parecchi composti nuovi, alcuni dei quali sonoa ssai interessanti dal punto di vista della fototropia.

Dopo averne dato una descrizione, vedremo ciò che si può dire dell'influenza della costituzione sulla fototropia in questo gruppo di composti.

Per ciò che riguarda appunto la costituzione degli osazoni, vogliamo notare che essa è tuttora incerta per alcuue forme. Biltz ottenne per ogni osazone due forme α e β, di cui la prima si può trasformare nella seconda; la trasformazione inversa non è possibile. Secondo questo A. si tratterebbe di stereoisomeria.

Così si avrebbero i due composti:

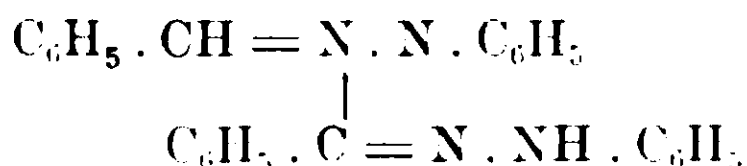
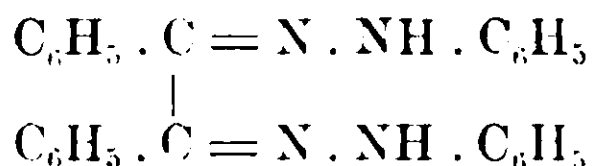
```
      R . C—C . R                 R . C ————————————————— C . R
          ‖  ‖                        ‖                       ‖
R'. NH . N   N . NH . R'          N NH . R'         R'. NH . N
```

(1) Queste esperienze furono eseguite in collaborazione con L. Santi e con F. Bovini.

(2) Zeitschrift für phys. Chemie *30*, 527.

Questo modo di vedere è contraddetto ad esempio dal fatto che l'idrolisi dà benzaldeide dalla sola forma α del benzilosazone; perciò Chattaway (1) pensa che la forma α sia

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH = N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad C_6H_5 . C = N . NH . C_6H_5 \end{array}$$

e la β

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C = N . NH . C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 . C = N . NH . C_6H_5 \end{array}$$

Senza addentrarci nella discussione, basti rilevare che la questione non è risolta, cosa che è sfavorevole anche allo studio della fototropia su questi corpi, tanto più che Biltz ha notato che quando è fototropa una delle forme di osazone lo è anche l'altra, e viceversa.

Si è tentato di seguire nella preparazione degli osazoni il metodo di Biltz, che consiste nell'ossidare con una corrente d'aria priva di anidride carbonica gli idrazoni in soluzione alcoolica alcalina. Vennero dapprima ripetute alcune delle preparazioni di Biltz; poi si tentò coi tolil- e coi naftil-idrazoni; senonchè non fu mai possibile ottenere altro che delle materie resinose. Pensando che l'insuccesso fosse dovuto alla poca solubilità in alcool dei nostri idrazoni. impiegai un altro solvente, l'acetone, ma sempre con esito negativo,

Così pure infruttuosi riuscirono i tentativi fatti col metodo di Ingle e Mann (2) che consiste nell'ossidare con soluzione eterea di iodio una miscela dell'idrazone con etilato sodico.

Diede invece dei risultati favorevoli il metodo di Pickel (3), che consiste nel far reagire il dichetone in soluzione alcoolica (benzile, piperile) col cloridrato dell'idrazina, ed il metodo di Purgotti (4) che consiste nel fare agire l'idrazina sul dichetone in acido acetico glaciale. Disgraziatamente con questi metodi non si possono ottenere che le forme β.

Prima di passare alla descrizione dei nuovi composti, è bene far notare che per designarli esattamente occorre adottare una nomen-

(1) Proc. Chemic. Soc., 24, 175, 29/6, 1908.
(2) Chem. News, 71, 279, 7|6: London Chem. Soc., 16|5.
(3) Liebigs Annalen, 232, 230.
(4) Gazz. Chim. It., 1892, II, 611.

clatura speciale. Infatti vi sono ad esempio più benzil-osazoni, e cioè tutti quelli derivanti dal benzile e dalle varie idrazine. Perciò noi chiameremo (β)-fenil-osazone del benzile il β-benzil-osazone di Biltz; (β)-p-tolilosazone del benzile la forma β dell'osazone che si ottiene facendo agire la p-tolil-idrazina sul benzile, e così via.

I seguenti composti derivano dai dichetoni: benzile, piperile, anisile e cuminile e dalle o-tolil-, m-tolil-, p-tolil-, α-naftil-, β-naftil-, 1-3-4-xilil-, metilfenil-, difenilidrazine. Il benzile si trova in commercio; il piperile fu preparato partendo dal piperonalio che viene trasformato in piperoino per trattamento con cianuro potassico in soluzione alcoolica (¹); quest'ultimo ossidato con liquore di Fehling dà il piperile (²).

Si sono incontrate notevoli difficoltà nella preparazione dell'anisile, perchè soltanto dopo numerose prove fu possibile ottenere l'anisoino condensando l'anisaldeide con KCN, nonostante venissero seguiti scrupolosamente tutti i particolari descritti da A. Rossel (³), da M. Bösler (⁴) e da R. Stierlin (⁵).

Dall'anisoino si ottiene facilmente l'anisile per ossidazione con liquore di Fehling. Non sembra sia stato notato da alcuno che i bellissimi aghi giallo zolfo deil'anisile presentano una notevole fluorescenza.

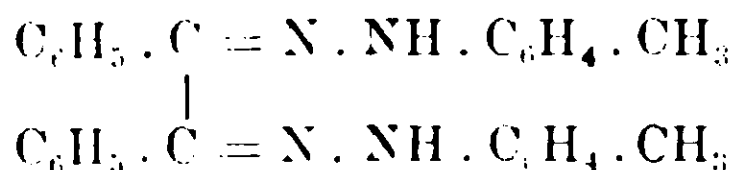
Nella preparazione del cuminile si riuscì a condensare con cianuro potassico il cuminolo soltanto dopo di averlo purificato attraverso il composto bisolfitico, come consiglia Biltz (⁶). Di questo autore fu seguito anche il metodo nell'ossidazione del cuminoino a cuminile a mezzo dell'anidride cromica in acido acetico glaciale.

I. — *p-tolilosazoni.*

La p-tolilidrazina fu preparata come indica Bösler (⁷), l'o-tolilidrazina nello stesso modo, la β-naftilidrazina come indica H. Meyer (⁸).

(¹) Smith. Liebigs Annalen, *289*, 324.
(²) Biltz. Liebigs Annalen. *308*, 11.
(³) Liebigs Annalen, 151, 33.
(⁴) Berichte, XIV, 327.
(⁵) Berichte. XXII. 377.
(⁶) Liebigs Annalen, *339*, 294.
(⁷) Liebigs Annalen, *212*, 338.
(⁸) Analyse und Constitutionsermittelung Org. Verbindungen. Berlin, 1909.

1. — (β) *p-tolilosazone del benzile.*

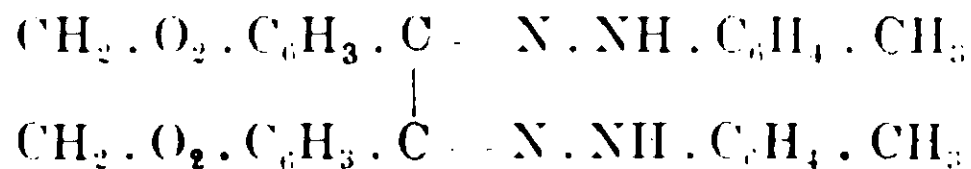
$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

Venne ottenuto col metodo di Pickel da 1 gr. di benzile, 2 gr. di cloridrato di p-tolilidrazina, cc. 40 di alcool, facendo bollire per cinque ore. Per raffreddamento si separa un precipitato cristallino costituito per la massima parte da osazone, misto a un po' di monoidrazone che fonde molto più basso; in alcool questo è assai più solubile dell'osazone, e così lo si purifica; in modo analogo si operò con gli altri osazoni che seguiranno. L'osazone cristallizza dall'alcool in mammelloni gialli che fondono a 152° dopo due cristallizzazioni.

Analisi:

Calcolato: N % 13,40; trovato: N % 13,44.

E' fototropo. In due minuti passa da giallo canarino ad aranciato intenso, e si scolora al buio in 20 minuti; per riscaldamento si scolora a 100°-105°.

2. — (β) *p-tolilosazone del piperile.*

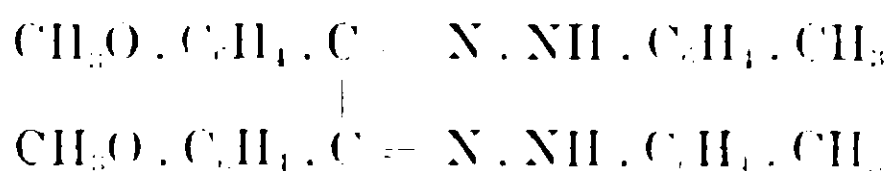
$$\begin{array}{l} CH_2 . O_2 . C_6H_3 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ CH_2 . O_2 . C_6H_3 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

Si ottiene come l'altro: da gr. 2 di piperile, gr. 2 di cloridrato di p-tolil-idrazina e cc 50 di alcool. Dopo un'ora, l'osazone comincia a separarsi in aghetti gialli; dopo cinque ore si filtra a caldo e si lava con alcool. Cristallizza da benzolo ed alcool in begli aghetti di color giallo zolfo che fondono a 215°.

Analisi:

Calcolato: N % 11,06; trovato: N % 11,37.

E' fototropo. In un minuto si colora al sole in aranciato, e retrocede in pochi minuti, per cui il punto di scoloramento trovato intorno agli 80° è assai poco attendibile.

3. — (β) *p-tolilosazone dell'anisile.*

$$\begin{array}{l} CH_3O . C_6H_4 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3O . C_6H_4 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

Fu preparato come il precedente; ma non ci è stato possibile ottenerlo per cristallizzazione dalla solita miscela di benzolo ed alcool, perchè così in tutte le condizioni si otteneva il composto di

addizione dell'osazone coi benzolo che descriveremo più sotto. L'alcool puro non può servire a cristallizzare gli osazoni, perchè questi vi sono quasi insolubili anche all'ebolizione. Perciò l'osazone libero non l'abbiamo potuto ottenere che per ebollizione con alcool del composto di addizione purissimo. Polvere giallo-chiara che fonde a 153°.

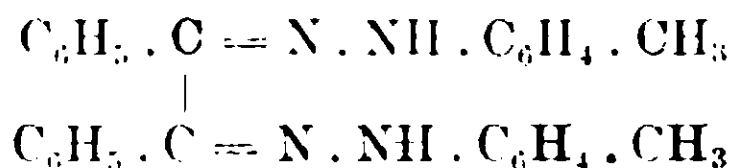
Analisi :

Calcolato : N % 11,71 ; trovato : N % 11,81.

E' fototropo. Ma è molto lento a colorarsi : occorre un buon quarto d'ora di sole e allora raggiunge un bel rosso vivo. E' pure molto lento a retrocedere (occorrono alcuni giorni). Il punto di scoloramento è circa 85°.

II. — *O-tolilosazoni.*

1. — (β) *o-tolilosazone del benzile.*

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

Non si può ottenere col metodo adottato pei precedenti ; venne preparato col metodo di Purgotti.

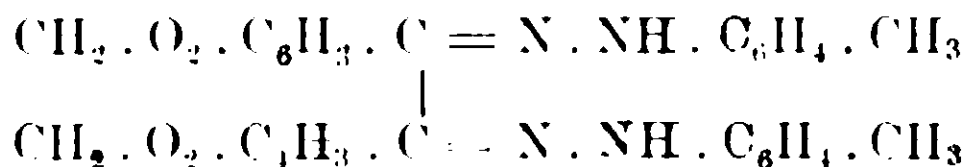
Una miscela di gr. 1 di benzile, gr. 2,3 di o-tolilidrazina, e cc. 5 di acido acetico glaciale, vengono scaldati a debole ebollizione per un'ora. Poi il liquido si versa nell'acqua e precipita l'osazone impuro. Cristallizzato da benzolo ed alcool si presenta come una polvere cristallina di color giallo canarino. Fonde a 170°.

Analisi :

Calcolato : N % 13,40 ; trovato : N % 13,43.

E' fototropo. Alla luce solare in due o tre minuti diviene aranciato ; retrocede in poche ore. Si scolora a 90° circa.

2. — (β) *o-tolilosazone del piperile.*

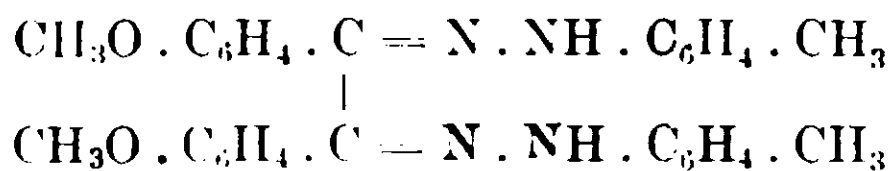
$$\begin{array}{l} CH_2 . O_2 . C_6H_3 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ CH_2 . O_2 . C_6H_3 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

Si prepara come l'altro : una miscela di gr. 1 di piperile, gr. 1,7 di o-tolilidrazina e cc. 5 di acido acetico glaciale, viene sottoposta alle operazioni suaccennate. L'osazone cristallizzato da benzolo ed alcool si presenta come una polvere cristallina di color giallo carico, che fonde a 206°,5.

Analisi :

Calcolato : N % 11,06 ; trovato : N % 11,05.

E' fototropo. Alla luce solare va istantaneamente al rosso vivo e retrocede pure con grande rapidità. Si scolora verso i 100°. E' questa certamente la più sensibile sostanza fototropa che si conosca.

3. — (β) *o-tolilosazone dell' anisile.*

$$\begin{array}{c} CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,C = N\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 \\ | \\ CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,C = N\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 \end{array}$$

E' stato preparato bollendo per un'ora gr. 1 di anisile, gr. 2 di o-tolilidrazina e 8 cc. di acido acetico glaciale. Versando in acqua si separa una massa peciosa che viene bollita prima con acqua, poi con alcool e cristallizzata 2 volte da una miscela di benzolo ed alcool. Cristallini giallo-arancio carico, che fondono a 168°.

Analisi:

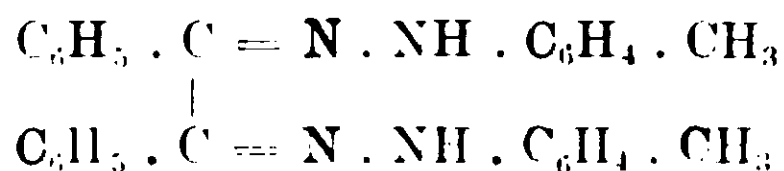
Calcolato: N % 11,71; trovato: N % 11,80.

Non è fototropo.

III. *m-tolilosazoni.*

La m-tolilidrazina fu preparata dalla m-toluidina con metodo analogo a quello che aveva servito per la preparazione delle altre due tolilidrazine [1].

1. — (β) *m-tolilosazone del benzile.*

$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,C = N\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 \\ | \\ C_6H_5\,.\,C = N\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 \end{array}$$

È stato ottenuto bollendo a ricadere per un'ora una soluzione in acido acetico glaciale di un 1 gr. di benzile e gr. 1,8 di m-tolilidrazina. Versando il prodotto della reazione nell'acqua, si separa una sostanza rossastra peciosa che dopo alcuni giorni indurisce. Questa si lava con alcool bollente e rimane una polvere giallo-chiara che cristallizza da una miscela di benzolo ed alcool in begli aghetti di color giallo canarino. Fonde a 163°.

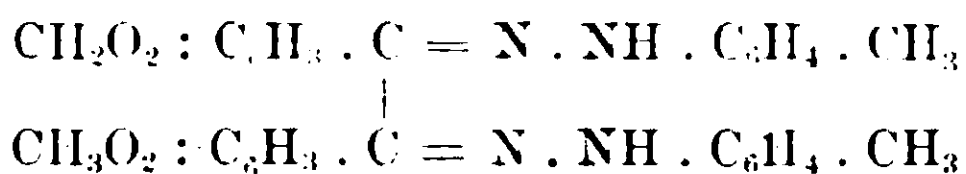
Analisi:

Calcolato: N % 13,40; Trovato: N % 13,50.

E' debolmente fototropo, assumendo in alcuni minuti al sole una tinta leggermente più carica. La variazione è però tanto piccola che non si riesce a determinare un punto di scoloramento. Tuttavia si può osservare che al buio si scolora in due o tre giorni.

(1) M. Bösler, Liebigs Annalen. *212*, 338.

2. — (β) *m-tolilosazone del piperile.*

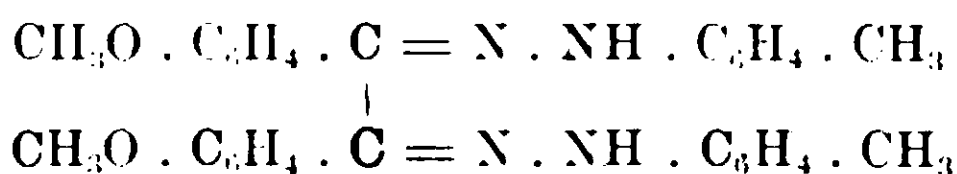
$$\begin{array}{l} CH_2O_2 : C_6H_3 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2O_2 : C_6H_3 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

È stato ottenuto come il precedente. Cristallizza da benzolo ed alcool in minuscoli aghetti di color giallo carico che fondono a 187°.

Analisi :

Calcolato : N % 11,06 ; Trovato : N % 11,27 ;

E' fototropo. In un minuto o due al sole assume una colorazione rosso mattone molto viva, e al buio ritorna indietro in un giorno o due. Il punto di scoloramento giace fra 130° e 135°.

3. — (β) *m-tolilosazone dell'anisile.*

$$\begin{array}{l} CH_3O . C_6H_4 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3O . C_6H_4 . C = N . NH . C_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

L'osazone è stato preparato come il precedente. Si presenta in minutissime scagliette giallo chiaro che fondono a 150°,5.

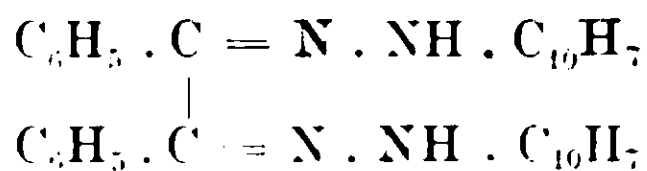
Analisi :

Calcolato : N % 11,71 ; Trovato : 11,68.

E' fototropo. Al sole passa in una decina di secondi a un bellissimo aranciato vivo. Si scolora al buio rapidamente in principio, ma per scolorarlo completamente occorrono alcune ore. Per questo suo comportamento riesce difficile determinare un punto esatto di scoloramento, che sembra giacere intorno agli 80°.

IV. *β-naftilosazoni.*

1. — (β) *β-naftilosazone del benzile.*

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C = N . NH . C_{10}H_7 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 . C = N . NH . C_{10}H_7 \end{array}$$

Da 1 gr. di benzile, 2 gr. di cloridrato di β-naftlidrazina e cc. 50 di alcool ; dopo due ore di ebollizione comincia a separarsi l'osazone in in una massa granulare gialla ; si filtra a caldo. Cristallizza da benzolo ed alcool in aghetti gialli. Fonde a 211°,5.

Analisi :

Calcolato : N % 11,66 ; Trovato : N % 11,68.

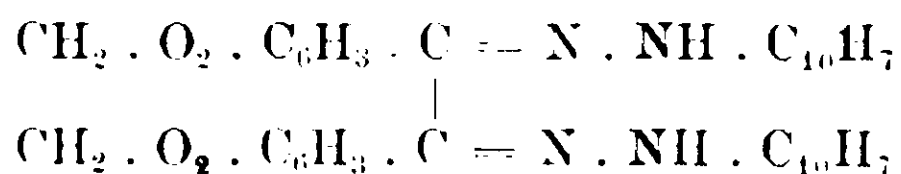
E' fototropo. Per ciò che riguarda la fototropia di questa sostanza ho fatto una osservazione che può avere un significato generale. In una prima preparazione l'osazone cristallizzato una sola volta dal—

l'alcool presentava la fototropia in modo spiccatissimo; talchè in un secondo si colorava in rosso vivo e retrocedeva pure assai rapidamente, cosicchè esponendo successivamente al sole le due faccie di una lastrina della sostanza (ottenuta per compressione) si potevano benissimo osservare coloramenti e scoloramenti ripetuti quante volte si voleva.

Ora venne ripetuta in seguito più volte la preparazione del medesimo composto, ma non tu più possibile ottenere una forma cosi sensibile alla luce; la fototropia si riscontrava ugualmente, ma la colorazione non diveniva più così intensa e richiedeva due o tre minuti primi; lo scoloramento avveniva al disotto di 100°.

Questo fatto si può spiegare ammettendo che nella prima esperienza si trovasse un'impurità capace di catalizzare il fenomeno della fototropia; ma sembra più verosimile che nella prima preparazione la sostanza avesse cristallizzato in una forma instabile che non fu più possibile di riprodurre in seguito; ciò sarebbe confermato dall'aspetto cristallino diverso che la sostanza aveva nella prima preperazione, e inoltre dal fatto che una certa quantità dei primo prodotto conservata per 15 giorni, perdette la primitiva sensibilità. Se ciò potesse venir confermato da ulteriori esperienze, si arriverebbe alla conclusione che se in una sostanza fototropa si ha polimorfismo, le varie forme cristalline sarebbero diversamente sensibili alla luce [1].

2. — (β) *β-naftilosazone del piperile.*

$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, O_2 \,.\, C_6H_3 \,.\, C = N \,.\, NH \,.\, C_{10}H_7 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \,.\, O_2 \,.\, C_6H_3 \,.\, C = N \,.\, NH \,.\, C_{10}H_7 \end{array}$$

Si prepara facendo bollire per 5 ore una miscela di 1 gr. di piperile. gr, 2,4 di cloridrato di β-naftilidrazina e cc. 50 di alcool. Si filtrano a caldo i mammelloni d'osazone separatisi, si sciolgono in cloroformio per liberarli dal cloridrato di β-naftilidrazina in eccesso, e dalla soluzione cloroformica per aggiunta di alcool e successiva evaporazione della massima parte del solvente, si separa l'osazone in mammelloni di color giallo chiaro, che fondono a 207°.

Analisi:

Calcolato: N % 9,68; Trovato: N % 9,52.

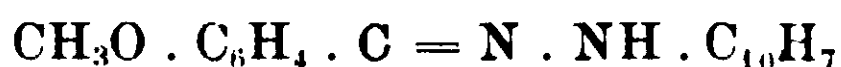
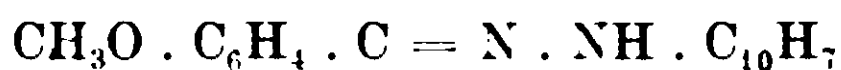
[1] Assai recentemente, osservazioni di Senier e Shepheard hanno dato conferma di questo modo di vedere.

E' fototropo: la sua sensibilità alla luce è altrettanto grande di quella della prima forma del precedente: in uno o due secondi al sole diventa rosso intenso; richiede però una mezz'ora a scolorarsi completamente.

Si scolora per riscaldamento intorno ai 95°.

3. — (β) *β-naftilosazone dell'anisile.*

$$CH_3O . C_6H_4 . C = N . NH . C_{10}H_7$$

$$CH_3O . C_6H_4 . C = N . NH . C_{10}H_7$$

Venne preparato bollendo una miscela di gr. 1 di anisile, gr. 2 di cloridrato β-naftilidrazina e 50 cc. di alcool. Dopo circa un'ora si è separata già una notevole quantità di osazone che venne filtrato all'ebollizione: venne ripetuta l'operazione tre volte nello spazio di cinque ore, dopo di che non si è piu separato nulla. Rendimento molto buono. L'osazone così grezzo è però cristallino, giallo; lavato con alcool bollente, nel benzolo si scioglie subito a freddo, per lasciar separare dopo pochi minuti il composto di addizione solubile all'ebollizione; per aggiunta di 2 volumi di alcool e distillazione di metà del liquido si ottiene l'osazone; non sempre però, perchè alcune volte si è invece separato il composto di addizione, da cui si ottiene facilmente l'osazone per ebollizione con alcool. L'osazone ottenuto per cristallizzazione da benzolo ed alcool si presenta in begli aghi riuniti in stellette di color giallo pallido. Anche con ripetute cristallizzazioni conserva un punto di fusione fra 165° e 169°. Vicino al punto di fusione assume una colorazione gialla intensa.

Analisi:

Calcolato: N % 10,18; Trovato: N % 10,17.

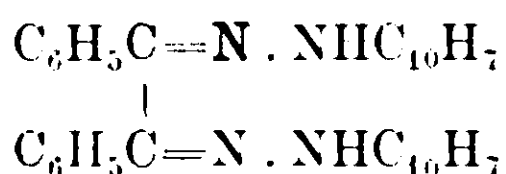
E' fototropo allo stato puro in un modo spiccatissimo. colorandosi al sole istantaneamente in rosso vino; dopo alcuni minuti raggiunge un rosso molto cupo. Al buio si scolora in pochi minuti. La temperatura di scoloramento giace intorno ai 55°.

V. *α-naftilosazoni*

Il solo metodo finora accessibile per ottenere tali sostanze, consiste nel far reagire direttamente l'α-naftilidrazina coi vari dichetoni.

Occorre che tale base sia purissima e perciò fu preparata col metodo descritto in precedenza.

1. α-naftilosazone del benzile

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}N\,.\,NHC_{10}H_7 \\ \quad | \\ C_6H_5C{=}N\,.\,NHC_{10}H_7 \end{array}$$

Si ottenne questo osazone seguendo il metodo indicato da Purgotti ([1]), che consiste nel far agire l'idrazina sul dichetone in acido acetico glaciale.

Da gr. 0,8 di benzile e gr. 3 di αnaftilidrazina in alcuni cc. di acido acetico glaciale, dopo mezz'ora di ebollizione comincia a separarsi l'osazone.

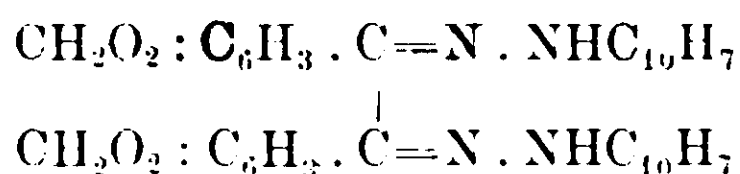
Cristallizza dall'acido acetico glaciale in cristalli ben formati. di color giallo-limone, fondenti a 175°.

Analisi:

Calcolato, N % 11,43; Trovato, N % 11.52.

Non è fototropo.

2. α-naftilosazone del piperile

$$\begin{array}{l} CH_2O_2 : C_6H_3\,.\,C{=}N\,.\,NHC_{10}H_7 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2O_2 : C_6H_3\,.\,C{=}N\,.\,NHC_{10}H_7 \end{array}$$

Questo, e l'altro composto che segue, non si sono potuti preparare col metodo precedente, perchè, così operando, si ottiene una assai piccola quantità dell'osazone frammisto a sostanze resinose, dalle quali è molto difficile separarlo allo stato puro.

Diede un risultato soddisfacente il metodo adottato da Macnair ([2]) per la preparazione del fenilosazone del furile.

Scaldando in tubo chiuso per sei ore a 110°-120° gr. 0,5 di piperile e gr. 1 4 di idrazina con alcuni cc. di alcool e poche goccie di acido acetico, si ottiene una massa resinosa rosso-bruna. Lavandola con acqua bollente, rimane una polvere cristallina giallognola che cristallizza da una miscela di alcool e benzolo in aghetti gialli.

Punto di fusione 189°.

Analisi:

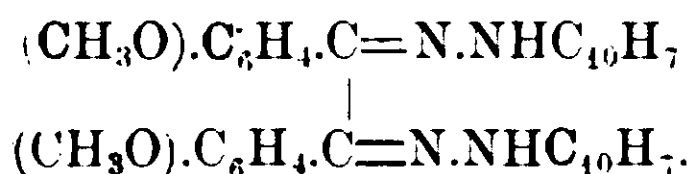
Calcolato, N % 9,71; Trovato, N % 9.70.

È fototropo: in pochi secondi si colora al sole in rosso-mattone e si scolora al buio con grande rapidità, circa dieci minuti. Per

([1]) Gazzetta chimica ital. 1892. II, 611.
([2]) Liebig's Annalen, 258, 220.

tale velocità di trasformazione è poco attendibile il punto di scoloramento trovato intorno a 50°.

3. *α-naftilosazone dell'anisile*

$$\begin{array}{l}(CH_3O).C_6H_4.C{=}N.NHC_{10}H_7 \\ \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3O).C_6H_4.C{=}N.NHC_{10}H_7.\end{array}$$

Fu preparato come il precedente. Il prodotto grezzo, ripetutamente bollito con alcool, cristallizza dalla miscela di alcool e benzolo in aghetti giallo dorati, che fondono a 155°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,18	10,38

È fototropo: si colora già alla luce diffusa in rosso-mattone, e al sole in pochi secondi in rosso-granato. All'oscuro ritorna al colore primitivo dopo circa sei ore.

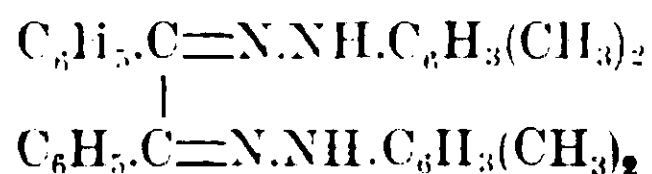
Il punto di scoloramento pel calore giace intorno ai 95°.

VI. *1-3-4 xililosazoni.*

Questi osazoni furono, come i precedenti, preparati per azione della 1-3-4 xililidrazina libera sui dichetoni, seguendo i metodi già descritti.

La 1-3-4 xililidrazina si ottenne, come già da Padoa e Graziani [1], diazotando l'amina, trasformando il composto diazoico in diazoxililsulfonato a mezzo del solfito sodico e completando la riduzione a xililidrazinsulfonato con polvere di zinco e acido acetico. Da questo, con acido cloridrico, si ha il cloridrato di 1-3-4 xililidrazina: spostandone la base con potassa si ottiene, cristallizzandola dall'etere, in lunghi aghi leggermente giallognoli che fondono a 85°. Si altera all'aria molto facilmente.

1. *1-3-4 xililosazone del benzile*

$$\begin{array}{l}C_6H_5.C{=}N.NH.C_6H_3(CH_3)_2 \\ \qquad\ \ | \\ C_6H_5.C{=}N.NH.C_6H_3(CH_3)_2\end{array}$$

Fu preparato scaldando per sei ore a 120° in tubo chiuso gr. 0,5 di benzile con gr. 1 di 1-3-4 xililidrazina sciolta in alcuni cc. d'alcool e aggiungendo poche goccie di acido acetico.

[1] Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, **1910**, II, **490**.

Si ottiene una resina rosso-bruna, che, cristallizzata dall'alcool, dà l'osazone come massa cristallina di color giallo–aranciato.

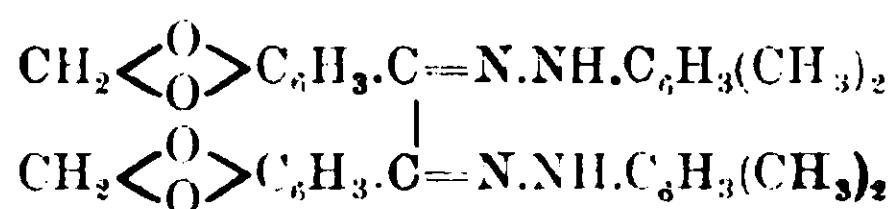
Punto di fusione 71°–72°.

Analisi :

	Calcolato	Trovato
N %	12,56	12,70

È fototropo. Esposto al sole passa in pochi minuti a colore aranciato più carico: allo scuro, retrocede molto rapidamente. Per questa proprietà, e per essere le due forme di *nuances* molto vicine, non si può determinare il punto di scoloramento.

2. *1-3-4 xililosazone del piperile.*

$$\begin{array}{l} CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.C{=}N.NH.C_6H_3(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.C{=}N.NH.C_6H_3(CH_3)_2 \end{array}$$

Fu ottenuto bollendo in pochi cc. di acido acetico glaciale un miscuglio di gr. 0,7 di piperile e di gr. 2 di 1-3-4 xililidrazina.

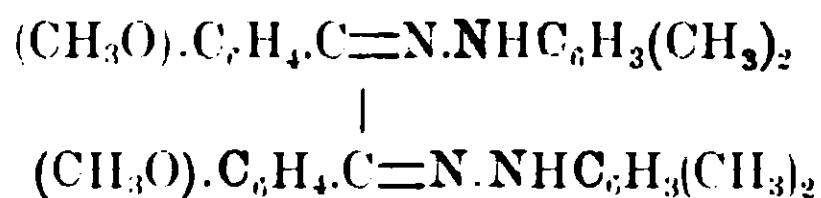
Dopo mezz'ora di ebollizione si separa l'osazone che cristallizza dall'acido acetico glaciale in prismetti di color giallo-limone, che fondono a 187°.

Analisi :

	Calcolato	Trovato
N %	10,46	10,65

È fototropo. Già alla luce diffusa si colora in rosso-mattone: al sole in un minuto passa dal color giallo-chiaro al rosso-vivo. Retrocede all'oscuro in meno di un'ora. Punto di scoloramento intorno ai 70°.

3. *1-3-4 xililosazone dell'anisile.*

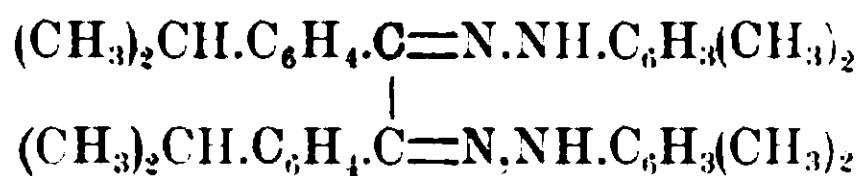
$$\begin{array}{l} (CH_3O).C_6H_4.C{=}N.NHC_6H_3(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ (CH_3O).C_6H_4.C{=}N.NHC_6H_3(CH_3)_2 \end{array}$$

Lo preparammo bollendo gr. 0,75 di anisile con gr. 2,8 di idrazina in alcuni cc. d'acido acetico glaciale per circa un'ora. Il prodotto della reazione, versato in acqua, si separa dapprima sotto forma di un olio bruno che si rapprende poi in una massa cristallina giallo bruniccia. Cristallizzando dall'alcool si ottiene l'osazone in masse cristalline di color giallo-aranciato. Fonde a 75°.

Analisi :

	Calcolato	Trovato
N %	11,07	11,08

È fototropo. Per esposizione al sole passa in pochi minuti ad un color aranciato più intenso. Allo scuro retrocede rapidamente e non è per ciò possibile determinare il punto di scoloramento.

4. *1-3-4 xililosazone del cuminile.*

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2CH.C_6H_4.C{=}N.NH.C_6H_3(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2CH.C_6H_4.C{=}N.NH.C_6H_3(CH_3)_2\end{array}$$

Questo osazone è stato preparato come il precedente; si ottiene in masse cristalline di color giallo.

Fonde in un intervallo fra 64° e 70°.

Analisi :

	Calcolato	Trovato
N %	10,57	10,82

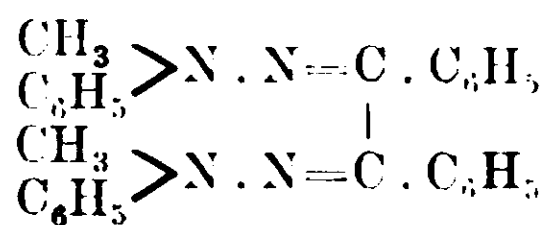
Non è fototropo.

É notevole che i due xililosazoni fototropi che hanno punto di fusione basso, sono maggiormente sensibili alla luce prima di essere purificati: man mano che si procede nelle cristallizzazioni, si ottengono prodotti più chiari ma sempre meno sensibili.

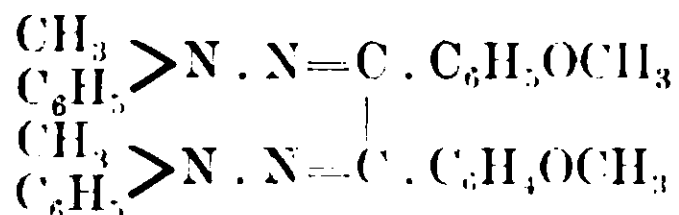
VII. *Metilfenilosazoni.*

Si ottengono facendo reagire, in vario modo, la *n*.metilfenilidrazina, che si trova in commercio, coi vari dichetoni.

1. Metilfenilosazone del benzile.

$$\begin{array}{l}\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}>N\,.\,N{=}C\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}>N\,.\,N{=}C\,.\,C_6H_5\end{array}$$

Venne già ottenuto da Kohlrausch [1] ma occorreva riprepararlo per osservare il comportamento alla luce. Lo si ottiene facendo bollire per mezz'ora a ricadere una soluzione di gr. 1 benzile e gr. 1.3 di metilfenilidrazina in acido acetico glaciale. Versando poi in acqua, si ottiene un prodotto che cristallizza dall'alcool in aghetti giallo-chiari. Fonde a 183° (Kohlrausch 179-180°).

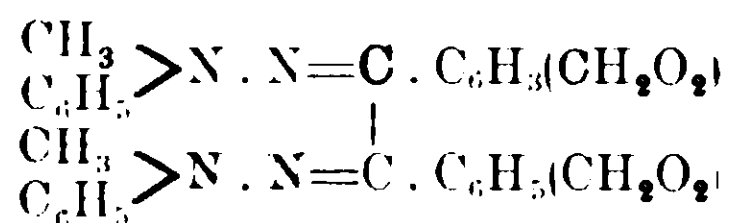
2. *Metilfenilosazone dell'anisile.*

$$\begin{array}{l}\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}>N\,.\,N{=}C\,.\,C_6H_4OCH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}>N\,.\,N{=}C\,.\,C_6H_4OCH_3\end{array}$$

(1) Kohlrausch. L. Ann., **253**, 16.

Venne preparato facendo bollire per sei ore una soluzione di gr. 0.5 di anisile, gr. 0,7 di metilfenilidrazina in 30 cc. di alcool, in presenza di cloruro di zinco. Il prodotto della reazione si versa in acqua, si filtra, si lava abbondantemente con acqua e si cristallizza da una miscela d'alcool e benzolo. Il composto puro fonde a 151-152° e si presenta in aghetti splendenti, di color giallo-carico. Analisi:

Calcolato, N % 11,71; Trovato, N % 11,56.

3. Metilfenilosazone del piperile.

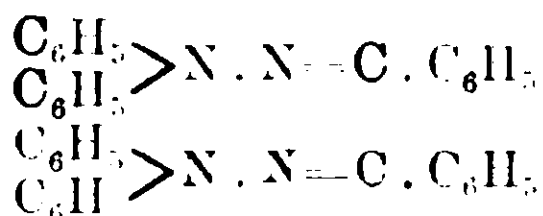
$$\begin{matrix} {CH_3 \atop C_6H_5}\!>\!N\,.\,N\!=\!C\,.\,C_6H_3(CH_2O_2) \\ | \\ {CH_3 \atop C_6H_5}\!>\!N\,.\,N\!=\!C\,.\,C_6H_3(CH_2O_2) \end{matrix}$$

Si prepara come il precedente; cristallizza da benzolo ed alcool in minutissimi aghetti gialli. Fonde a 91-92°. Analisi:

Calcolato, N % 11,07; Trovato, N % 11,11.

VIII. *Difenilosazoni.*

La difenilidrazina che ha servito in queste esperienze venne preparata dalla difenilamina attraverso il nitroso-derivato, ridotto poi con zinco ed acido acetico [1].

1. Difenilosazone del benzile.

$$\begin{matrix} {C_6H_5 \atop C_6H_5}\!>\!N\,.\,N\!=\!C\,.\,C_6H_5 \\ | \\ {C_6H_5 \atop C_6H_5}\!>\!N\,.\,N\!=\!C\,.\,C_6H_5 \end{matrix}$$

Venne preparato facendo bollire a ricadere per un'ora e mezza una soluzione di benzile e di difenilidrazina in acido acetico glaciale, avendo cura di usare pure un eccesso dell'idrazina. Come prodotti secondari si formano l'acetilderivato di questa ed il monoidrazone. Questo si separa dall'osazone bollendo con alcool il prodotto della reazione; per concentrazione della soluzione alcoolica ottenuta, precipita; ricristallizzato dall'alcool, si presenta in cristalli splendenti giallo-carico. Fonde a 108° [2].

Trattando il residuo con acido acetico glaciale, si elimina l'acetilderivato e resta l'osazone che, cristallizzato da acido acetico si ottiene abbastanza puro. Si può anche cristallizzare il prodotto greg-

[1] E. Fischer. L. Ann. 190. 174.

[2] Overton. Ber. XXVI, 34.

gio della reazione da alcool e benzolo: si ottiene allora un osazone più puro (p. f. 203°), in aghetti risplendenti gialli. Analisi:

Calcolato, N % 10,33; Trovato, N % 10,53.

2. *Difenilosazone dell'anisile.*

$$\begin{matrix} {C_6H_5 \atop C_6H_5}{>}N\,.\,N{=}C\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ {C_6H_5 \atop C_6H_5}{>}N\,.\,N{=}C\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3 \end{matrix}$$

Si ottiene da una miscela di gr. 0,5 di anisile e gr. 1,2 di difenildrazina in 15 cc. d'alcool in presenza di acido acetico glaciale facendo bollire per un'ora. Anche in questo caso una parte dell'idrazina si acetila; l'osazone si può separare con ripetute cristallizzazioni dall'alcool, ma è assai più vantaggioso adoperare la gasolina. L'osazone si ottiene in aghi gialli che fondono a 135-136°. Analisi:

Calcolato, N % 9,30; Trovato, N % 9,10.

Per la maggior parte delle sostanze descritte si incontrarono notevoli difficoltà nella preparazione, e si dovettero tentare vari metodi prima di ottenere risultati soddisfacenti. Non riuscì il tentativo di preparare il difenilosazone del piperile.

In conformità alle previsioni fatte in base alle vedute che esporrò più oltre, nessuno dei composti descritti è fototropo.

IX.

Nel caso delle precedenti preparazioni, tentando di cristallizzare alcuni degli osazoni dal benzolo e dal cloroformio si riscontrò la proprietà di qualche osazone, di cristallizzare col solvente. Credo bene descrivere alcune proprietà osservate di questi composti.

1. Composto di addizione del (β). β-naftilosazone del piperile col cloroformio

$$\left.\begin{matrix} CH_2O_2 : C_6H_3\,.\,C{=}N\,.\,NH\,.\,C_{10}H_7 \\ | \\ CH_2O_2 : C_6H_3\,.\,C{=}N\,.\,NH\,.\,C_{10}H_7 \end{matrix}\right.\,.\,CHCl_3$$

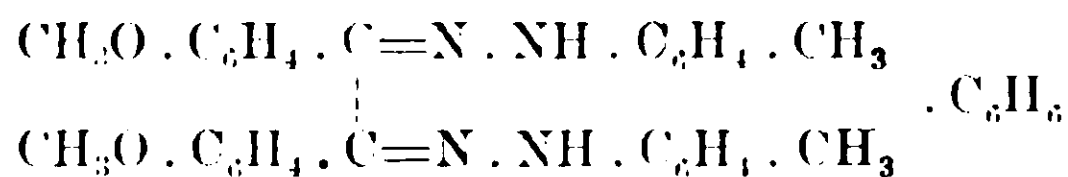
Il solvente adoperato per cristallizzare il β-naftilosazone del piperile era una miscela di alcool e cloroformio che diede, come abbiamo veduto in precedenza, buoni risultati. In una seconda preparazione si separò invece un olio bruno che andò trasformandosi in una sostanza cristallina gialla; usando molto solvente la cristallizzazione era immediata. Questa sostanza è evidentemente diversa dal primo osa-

zone ottenuto; infatti *non è fototropa*, ma lo diventa se bollita con alcool; fonde a 80° svolgendo bollicine gassose, poi solidifica di nuovo per rifondere a 201°. E poichè l'osazone puro fonde a 207°, ho pensato che si trattasse di un composto di addizione col cloroformio Tale solvente può essere eliminato, ma lentissimamente, tenendo il composto nel vuoto e freddo; nella stufa a vuoto si ha un'alterazione anche a soli 60°. Tuttavia questo composto di addizione può essere seccato sul cloruro di calcio fino a peso costante, e allora pel suo contenuto di azoto dimostra contenere una molecola di cloroformio per una di osazone:

Calcolato, N % 8,03: Trovato, N % 8,30.

L'alcool agisce sul composto di addizione e ne asporta il cloroformio, con che ricompare la fototropia.

2. *Composto di addizione del (β). p-tolilosazone dell'anisile col benzolo*

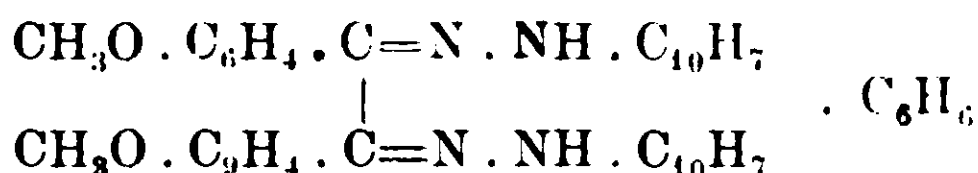
$$\left.\begin{array}{l} CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, C{=}N \,.\, NH \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, C{=}N \,.\, NH \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 \end{array}\right. . C_6H_6$$

Come ho detto sopra, quando l'osazone viene cristallizzato dal benzolo ed alcool, si ottengono dei magnifici aghi bianchi setacei costituiti dall'unione di una molecola di osazone e una di benzolo, come dimostra l'analisi, e la formazione del composto di addizione è manifesta, perchè l'osazone nel benzolo freddo (come avviene anche per il (β), β-naftilosazone) si scioglie subito completamente; ma dopo breve tempo si separa una poltiglia cristallina che si ridiscioglie soltanto all'ebollizione. Per aggiunta di alcool e raffreddamento si separa di nuovo questo composto, anzi in presenza di benzolo non è più possibile anche con moltissimo alcool riottenere l'osazone. Anche questo composto di addizione sfiorisce lentamente, per cui non è possibile seccarlo nel vuoto; messo al sole rimane dapprima del tutto insensibile, poi a poco a poco comincia a colorarsi lievemente in roseo (ciò dipende con ogni probabilità dalla perdita di benzolo), ma non arriva all'intensità di colorazione dell'osazone puro. Nella stufa a vuoto si altera meno degli altri composti di addizione descritti. Fonde a 166°.

Analisi:

Calcolato, N % 10,07; Trovato, N % 10,31.

Come gli altri composti di addizione, *non è fototropo*.

3. Composto di addizione del (β). β-naftilosazone dell'anisile col benzolo.

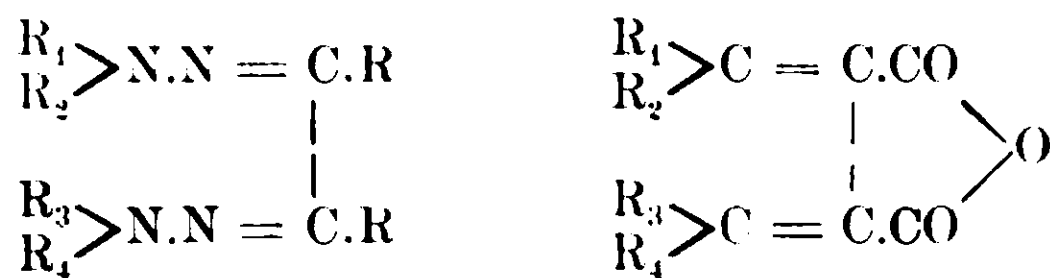
$$\begin{matrix} CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,C{=}N\,.\,NH\,.\,C_{10}H_7 \\ | \\ CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,C{=}N\,.\,NH\,.\,C_{10}H_7 \end{matrix}\;.\;C_6H_6$$

Si ottiene come fu detto in precedenza. Cristallizzato dal benzolo è polverulento finissimo, ma dal benzolo e alcool si ha in begli aghi. Il colore è bianco, ma presto ingiallisce alla superficie per sfiorimento (non si tratta di fototropia, perchè questa colorazione non retrocede nè al buio, nè col riscaldamento). Nel vuoto su paraffina diminuisce continuamente di peso, ma molto lentamente. Nella stufa si altera; quello che resta però anche in questo caso è fototropo (non moltissimo). Basta però lavarlo con alcool perchè la fototropia diventi molto intensa. Fonde fra 155° e 158°.

Calcolato, N %, 8,94; Trovato N %, 8,95

Come abbiamo già detto, *non è fototropo.*

Da quanto precede si rileva che le regole già stabilite per la costituzione degli idrazoni in relazione alla fototropia, non possono applicarsi agli osazoni. Infatti, mentre le idrazine col nucleo aromatico sostituito in posizione *orto* non dànno mai idrazoni fototropi, si vede che gli osazoni, da esse derivanti, sono spesso e fortemente fototropi.

Le relazioni fra fototropia e costituzione, negli osazoni, si debbono dunque ricercare altrove, e, secondo il mio modo di vedere, qualche direttiva può dare in proposito l'analogia fra osazoni e fulgidi che si può osservare dalle seguenti formule:

$$\begin{matrix} {}^{R_1}_{R_2}{>}N.N = C.R \\ | \\ {}^{R_3}_{R_4}{>}N.N = C.R \end{matrix} \qquad \begin{matrix} {}^{R_1}_{R_2}{>}C = C.CO \\ | \qquad \diagdown \\ | \qquad\quad O \\ | \qquad \diagup \\ {}^{R_3}_{R_4}{>}C = C.CO \end{matrix}$$

Nei fulgidi, secondo le osservazioni di H. Stobbe [1], si può avere fototropia soltanto quando, dei quattro radicali, uno o due siano atomi di idrogeno. Negli osazoni, i derivati corrispondenti ai difenilfulgidi sarebbero appunto quelli in cui da Biltz [2] e da noi venne osservata la fototropia; cioè quelli derivanti da idrazine mono-sostituite (fenil-,tolil-,naftil-,xilil-idrazine). I corpi che corrisponderebbero ai ful-

[1] H. Stobbe, Liebigs Annalen, *359*, 1.

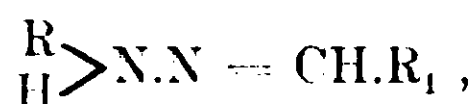
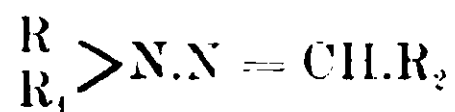
[2] Biltz, ibidem, *305* (1899), 180.

gidi completamente sostituiti (tetrafenilfulgidi) sono gli osazoni ottenuti da idrazine bisostituite, come la metilfenilidrazina e la difenilidrazina. Per questa ragione sono state preparate alcune di queste sostanze, e, come abbiamo veduto sopra, che nessuno dei metilfenilosazoni e dei difenilosazoni ottenuti, presenta le proprietà dei corpi fototropi.

Si può ancora notare che anche pei semplici idrazoni sembra possa applicarsi un analogo criterio per prevedere la fototropia; infatti, mentre si sono rinvenuti idrazoni fototropi fra quelli del tipo

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>N.N = CH.R_1 ,$$

fra gli idrazoni

$$\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>N.N = CH.R_2$$

non fu potuta sinora rintracciare alcuna sostanza fototropa. I corpi del primo tipo non sono sempre fototropi; per esserlo, occorre che il radicale aromatico R, come si è già accennato, non sia sostituito in posizione *orto*.

Finalmente è interessante osservare che quegli osazoni fototropi che cristallizzano con un solvente (una molecola di cloroformio o di benzolo), non conservano la fototropia in tali prodotti di addizione

Bologna, Laboratorio di Chimica Generale, agosto **1914**.

Sulla metil-diossi-triazina e derivati.

Nota di A. OSTROGOVICH.

Circa tre anni or sono avendo ripreso, in seguito ad un altro mio lavoro ([1]), lo studio della reazione tra acetilbiureto e cloruro d'acetile, cominciato nel 1897, riuscii a dimostrare che la sostanza prodotta in questa reazione non è affatto la dimetil-ossi-triazina, come, per diversi motivi, avevo erroneamente creduto dapprima ([2]), ma

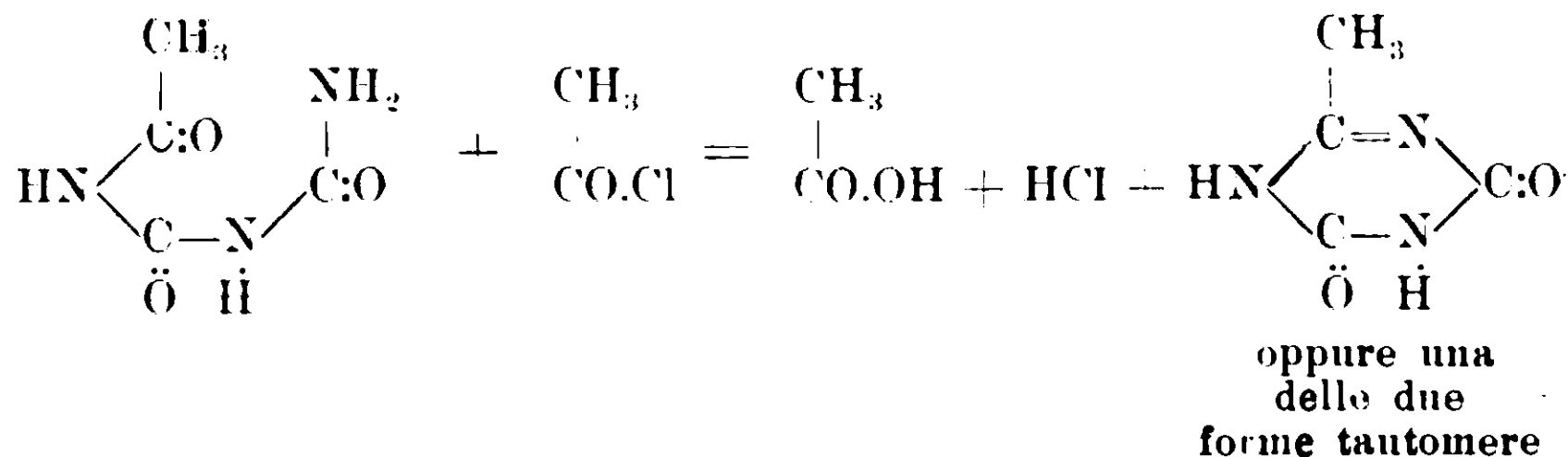
([1]) Sopra alcuni derivati della guanil-urea. — Gazz. chim. ital., **39**, I, 540 (**1909**).

([2]) Vedi: Appendice alla II Nota sulla metil-diossi-triazina. — Gazz. ch. it., **27**, II, **42** (**1897**).

In questa appendice menzionai brevemente alcuni sali che ora debbono essere considerati come sali della metil-diossi-triazina, e dei quali tratterò

sibbene la metil-diossi-triazina formatasi secondo l'equazione qui appresso:

$$\begin{matrix} CH_3 & & & & & & & & CH_3 \\ | & NH_2 & & CH_3 & & CH_3 & & & | \\ C{:}O & | & + & & = & | & & & C{=}N \\ HN\langle & \rangle C{:}O & & CO.Cl & & CO.OH & + HCl + & HN\langle & \rangle C{:}O \\ C - N & & & & & & & & C - N \\ \ddot{O}\ \ \dot{H} & & & & & & & & \ddot{O}\ \ \dot{H} \end{matrix}$$

oppure una
delle due
forme tautomere

Pubblicai perciò una breve nota [1] per far conoscere questo cambiamento.

Con questa pubblicazione desidero comunicare non solo i dettagli dell'operazione, ma puranche diverse osservazioni fatte su questa sostanza e una serie numerosa di sali che essa può dare, tanto cogli acidi che colle basi. Mi riserbo poi di pubblicare in seguito le ricerche che sto facendo sulla sostanza libera per cercare di stabilire la natura dei due aggruppamenti ossigenati.

Azione del cloruro d'acetile sull'acetilbiureto.

Grammi 8 di acetilbiureto cristallizzato [2] si scaldano in tubo chiuso a 135°-140° con 8 cc. di cloruro d'acetile, durante 5 o 6 ore. Dopo aver lasciato freddare, si apre il tubo colle dovute precauzioni [3]

appunto più estesamente nella presente pubblicazione. I sali in questione furono: il cloridrato. il cloroplatinato. il solfato acido (anidro o con una molecola d'acqua di cristallizzazione) il sale di sodio e quello di bario. Inoltre accennai allora anche alla formazione di un composto tribromurato che certamente non è altro che la tribromometil-diossi-triazina, già descritta dal Nencki (Ber., IX, I, 237 (1876).

Da ciò risulta che la dimetil-ossi-triazina è ancora sconosciuta. Cercherò di prepararla per altra via.

(1) Azione del cloruro d'acetile sull'acetilbiureto. — Gazz. chim. ital., 41, II, 70 (1911).

(2) A. Ostrogovich. Gazz. ch. it. 26. II, 536 (1896).

(3) Nell'interno del tubo si produce una forte pressione a causa del gas cloridrico che si svolge durante la reazione. Operando con solo mezzo grammo di biureto ed analizzando i prodotti gassosi, ho potuto constatare anche la presenza di una certa quantità di anidride carbonica che è dovuta certamente all'idrolisi completa del biureto. Difatti il prodotto della reazione contiene sempre una quantità abbastanza rilevante di cloruro d'ammonio.

e al prodotto ottenuto, che è di colore giallastro più o meno carico, si aggiunge una certa quantità di un miscuglio di etere acetico con poco alcool, filtrando poi alla pompa e lavando collo stesso liquido finchè esso non passa incoloro. Si hanno così circa 7 grammi di una polvere cristallina giallastra, che è il « *cloridrato greggio di metil-diossi triazina* ».

Azione del cloruro d'acetile direttamente sul biureto.

Si giunge molto più comodamente allo stesso risultato di sopra, scaldando direttamente il biureto con cloruro d'acetile, senza aver bisogno di isolare e purificare l'acetilbiureto, che si forma come prodotto intermediario. Si opera perciò nel modo seguente:

Grammi 8 di biureto idrato, ben polverizzato, si scaldano in tubo chiuso con 15 cc. di cloruro d'acetile, dapprima, per 3 ore a 100° e poi, senza far raffreddare, altre 5 o 6 ore a 135°-140°. E' naturale che si può adoperare benissimo anche il biureto anidro. Tanto nell'un caso che nell'altro, ma soprattutto adoperando il biureto idrato, è necessario di stenderlo in modo, per quanto è possibile, uniforme lungo la generatrice del tubo; quindi, mediante un imbutino a collo lungo ed affilato e piegato ad angolo, si introduce il cloruro d'acetile. Dopo aver terminato di chiudere il tubo, mantenendolo sempre inclinato, lo si pone nel fornello che si avrà cura di alzare alquanto da un lato per dargli l'inclinazione necessaria. Se invece si opera in modo che tutta la massa del biureto si trovi adunata in fondo al tubo, si rischia spesse volte di trovare nel centro della massa una certa quantità di acetilbiureto inalterato, che intralcia la purificazione del prodotto. *Ho trovato poi, in questi ultimi tempi, che il prodotto greggio è un po' meno colorato se, oltre i 15 cc. di cloruro d'acetile, si aggiungono 5 cc. di acido acetico glaciale, che si avrà cura di introdurre nel tubo prima del cloruro.* Numerose esperienze hanno dimostrato che la temperatura più adatta affinchè la reazione si faccia completamente, è appunto intorno ai 140 gradi. Se si opera a temperatura superiore (150°-155°) il prodotto diminuisce sensibilmente; aumenta la quantità di cloruro d'ammonio e di anidride carbonica e la sostanza prende sempre un colore giallo-bruno. Se invece si fa reagire il cloruro d'acetile sul biureto ad una temperatura non superiore ai 135 gradi, si trova quasi sempre una certa quantità di acetilbiureto inalterato.

A temperatura ancora più bassa (per es. intorno ai 120°), la reazione non ha luogo che in minima parte; quasi tutto il prodotto è perciò formato da acetilbiureto.

Il rendimento migliore che ho avuto in cloridrato greggio è di gr. 8,4 a 8,6 per ogni 8 gr. di biureto adoperato, ciò che corrisponde *a circa 6 gr. di cloridrato puro*, senza contare le ultime frazioni un po' colorate e contenenti una certa quantità di cloruro d'ammonio.

Per purificare il cloridrato greggio lo si scioglie in poca acqua, si decolora il più possibile con carbone animale, ben lavato e libero di ferro, e si concentra a bagno-maria fino a che comincia a formarsi qualche cristallino aghiforme alla superficie del liquido; allora si lascia freddare lentamente. Si hanno così aghetti lunghi e sottili, quasi incolori, raggruppati per lo più radialmente e che riempiono tutta la massa del liquido. Dalle acque madri se ne può avere un'altra porzione e infine rimane un residuo che contiene una certa quantità di cloruro d'ammonio, insieme a poco cloridrato della base.

Facendolo cristallizzare dall'alcool diluito esso si ottiene in aghetti prismatici alquanto più grossi; peraltro anche in questo modo è molto difficile d'averlo perfettamente incoloro; gli rimane sempre una tinta leggermente paglierina, che si osserva meglio quando è adunato in quantità un po' più grande. Per averlo completamente incoloro, il modo migliore è di prepararlo partendo dalla base libera.

Scaldato sulla lamina di platino si decompone fondendo parzialmente e lasciando un forte residuo di carbone.

Gr. 0,1393 di questo cloridrato, bruciato secondo il metodo Piria-Schiff, hanno consumato cc. 8.6 di NO_3Ag $n/_{10}$.

Calcolato per $C_4H_5N_3O_2 . HCl$: Cl % 21,68: Trovato: Cl % 21,88.

Esso è insolubile nell'acido cloridrico concentrato, anche a caldo e di questa sua proprietà ci si può servire con vantaggio quando lo si fa cristallizzare dall'acqua, senza che sia necessario di concentrare troppo la soluzione. Infatti aggiungendo un po' d'acido cloridrico conc. ad una soluzione calda del cloridrato, che non cristallizzi o cristallizzi assai poco per raffreddamento, si depone una grande quantità di aghi prismatici, che sono più grossi e meglio formati di quelli ottenuti dall'acqua pura.

Nella supposizione che in questo modo potesse ottenersi un di-

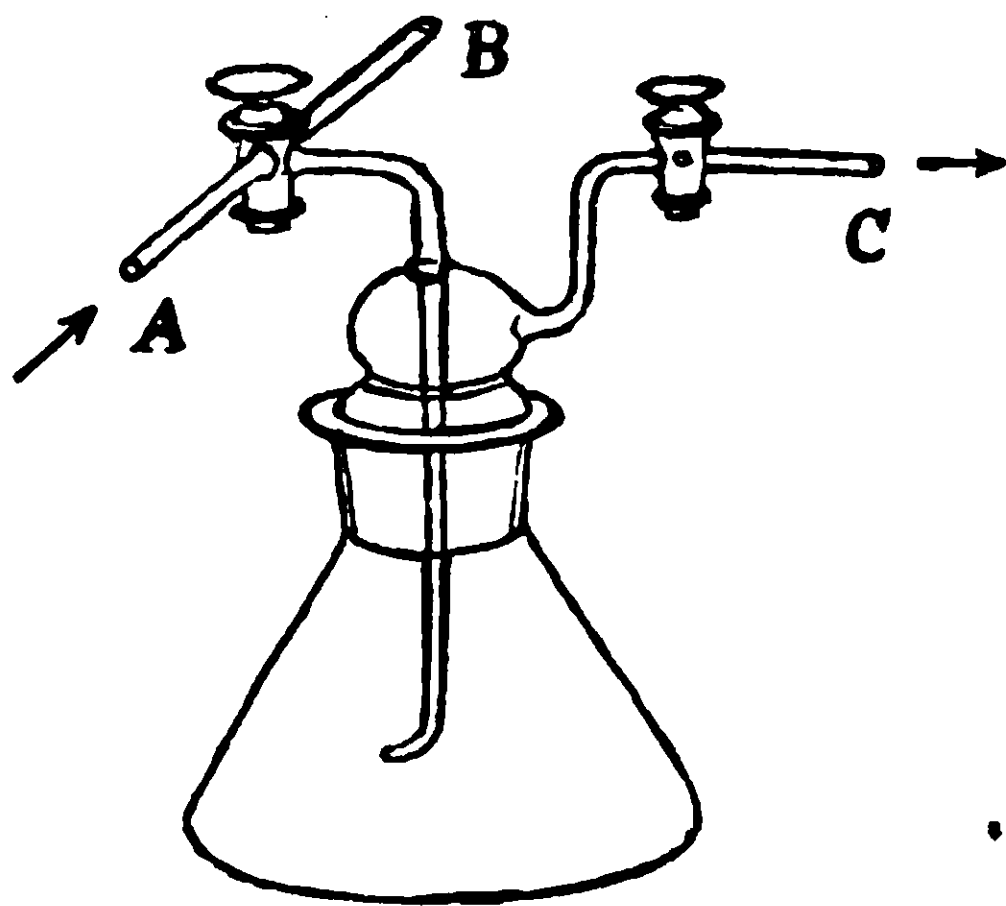
cloridrato, volli ripeterne l'analisi; ma il risultato fu conforme alla precedente determinazione.

Gr. 0,1243 hanno consumato cc. 7,7 di NO_3Ag n/$_{10}$.

Calcolato per $C_4H_5N_3O_2 \cdot HCl$: Cl % 21,68; Trovato: Cl % 21,95.

Anche facendolo cristallizzare in presenza di molto acido cloridrico conc. si hanno gli stessi valori che, per brevità, qui non riporto. Considerando però che l'acqua potrebbe idrolizzare il dicloridrato ed impedire la sua formazione, ho voluto provare se non fosse possibile di ottenerlo, facendo passare l'acido cloridrico gassoso secco, sopra una quantità pesata di base finamente polverizzata e anch'essa perfettamente secca.

Per rinnovare più facilmente la superficie della polvere durante il passaggio del gas cloridrico si aggiunse una diecina di grossi granelli di sabbia quarzosa, fatti bollire in precedenza con acido cloridrico e quindi lavati ed asciugati. Muovendo allora leggermente il recipiente si provocava con facilità un rimescolamento della polvere.

Per impedire completamente il contatto con l'aria umida mi sono servito dell'apparecchino rappresentato dalla figura qui accanto [1].

Il tubo A era messo in comunicazione con uno dei tre tubi di un altro robinetto a tre vie che permetteva di introdurre, a piacere, nell'apparecchino una corrente d'aria secca o di acido cloridrico gassoso, esso pure perfettamente secco.

[1] Il mio apparecchio è una modificazione di quello adoperato per uno scopo analogo dal Willstätter durante le sue geniali ricerche sul nero d'anilina. Vedi: Ber. 42: 4133 (1909).

Le due altre aperture B e C erano ognuna in legatura con due tubi ad U pieni di pomice bagnata con SO_4H_2 e con un tubo Peligot-Jannasch per l'assorbimento dell'acido cloridrico gassoso.

La bevutina, coi granuli quarzosi, era dapprima introdotta, fino all'orlo del collo, in una stufetta ad aria calda, mantenuta a 100-105°. Dopo aver scaldato mezz'ora, si lasciava freddare, sempre in corrente d'aria secca, si chiudevano quindi i due rubinetti e si pesava.

Dopo ciò, si introduceva una certa quantità di sostanza ben polverizzata, si ripeteva il riscaldamento in corrente d'aria secca e quindi si pesava di nuovo.

Infine, dopo aver messo nuovamente a posto la bevutina, lasciando però da parte la stufetta, si cominciava col far passare una corrente d'aria secca fra il tubo A e il tubo B, in modo da esser sicuri che non rimanesse alcuna traccia d'umidità. Si chiudeva quindi il tubo B facendo passare l'aria secca nell'interno dell'apparecchino e aprendo nello stesso tempo il robinetto del tubo C; poi, per mezzo del secondo robinetto a tre vie, collegato con A ma non raffigurato nel disegno, si interrompeva la corrente d'aria, sostituendola coll'acido cloridrico gassoso. Dopo varie ore, avendo la precauzione di smuovere di tanto in tanto la sostanza, si sostituiva di nuovo la corrente del gas cloridrico, con l'aria secca e si continuava così fino a peso costante. Tutte le volte che, dopo una pesata, si rimetteva a posto la bevutina si aveva cura di far passare un po' di tempo l'aria secca fra A e B, avanti di farla penetrare nell'interno.

L'aumento di peso corrispondeva coll'acido cloridrico assorbito e combinato.

Due determinazioni hanno dato il seguente risultato:

Gr. 0,3583 hanno assorbito gr. 0.1038 di HCl
« 0,4932 « « « 0.1412 « «

Calcolato per 1 Mol HCl. 28,70 %; Trovato HCl % 28,97; 28,62.

Da ciò risulta che questa base non è capace di fissare che « *una sola molecola di acido cloridrico* ».

Qesto fatto è realmente sorprendente perchè, come vedremo in seguito, tanto coll'acido solforico quanto col selenico, non sono riuscito in alcun modo a preparare i sali neutri di composizione analoga. Ho sempre ottenuto, in qualunque condizione, « *il solfato o il seleniato acido*, » formati da una molecola della base e una di acido solforico.

***

Preparazione della base libera

Per ottenere, dal cloridrato, *la base libera* il metodo migliore è di trasformare il cloridrato in solfato acido e quindi seguire il metodo descritto dal Nencki [1]. Si opera perciò nel modo seguente: Ad un Mol di cloridrato, umettato con poca acqua, si aggiungono, goccia a goccia, circa due Mol di acido solforico concentrato e quindi si scalda a bagno-maria, agitando la massa di tanto in tanto, per facilitare l'eliminazione dell'acido cloridrico. Dopo un certo tempo si toglie il cristallizzatore dal bagno, si asciuga rapidamente e lo si pone, ancor caldo, in un essiccatore a calce-sodata, facendovi subito il vuoto.

Passata circa un'ora si riscalda nuovamente a bagno-maria e si rimette nel vuoto, ripetendo quest'operazione fino a che tutto l'acido cloridrico si è eliminato. Infine si tratta la massa con un miscuglio di alcool e di etere, che estrae l'eccesso d'acido solforico e permette di raccogliere i cristalli del solfato acido ottenuto. Il rendimento è quantitativo. Lo si scioglie allora in acqua fredda, evitando di fare una soluzione troppo diluita; si aggiunge un piccolo eccesso di acetato neutro di piombo, sciolto esso pure in poca acqua fredda e si filtra il solfato di piombo, togliendo poi, dalla soluzione, l'eccesso del piombo coll'idrogeno solforato scaldando il liquido in un rapida corrente di anidride carbonica e si evapora a secco a bagno-maria. Siccome questa base non dà un acetato stabile, anche l'acido acetico si elimina completamente durante l'evaporazione e cristallizzando il prodotto dall'acqua si ha la base pura.

Molto più rapidamente si può giungere allo stesso scopo, trattando direttamente un Mol di cloridrato della base con un Mol di acetato d'argento (entrambi sciolti in acqua bollente), filtrando il cloruro d'argento formatosi ed evaporando a secco a bagno-maria. Peraltro, visto che il prezzo dell'acetato d'argento è piuttosto alto e che, data la sua scarsa solubilità, si deve filtrare e evaporare una quantità di liquido ancora più grande che nel caso precedente, questo metodo non si presta così bene quando si debba operare sopra

[1] loc. cit. pag. 234.

quantità più rilevanti di sostanza. In ogni caso è assolutamente necessario di adoperare l'acetato d'argento nella quantità esattamente calcolata; altrimenti, con un eccesso d'acetato, si perde una parte della sostanza, perchè precipita insieme al cloruro d'argento sotto forma di sale d'argento insolubile.

Ciò, appunto, non avviene col metodo precedente, perchè, anche in presenza di un eccesso di acetato di piombo, la sostanza rimane in soluzione, essendo il suo sale di piombo facilmente solubile nell'acido acetico diluito.

Sempre collo scopo di cercare, se possibile, un metodo più sbrigativo di quello del Nencki per ottenere la base libera, ho tentato anche di precipitare l'acido cloridrico del suo cloridrato, per mezzo dell'acetato mercuroso. Si incontrarono peraltro tali difficoltà, dovute alle proprietà particolari di questo sale, che il metodo diventa inapplicabile.

Anche col carbonato di sodio si può ottenere la base libera dal suo cloridrato, entrambi in soluzione acquosa concentrata. E' evidente però, che con questo metodo non si può ottenere la totalità della base poichè nelle acque madri, contenenti il cloruro di sodio, rimane sempre una quantità abbastanza grande di base che va perduta se non si ha l'occasione di trasformarla in un derivato poco solubile.

In questi ultimi tempi mi sono servito talvolta di questo metodo perchè appunto potevo usufruire benissimo di tutti i residui senza che il cloruro di sodio portasse alcun nocumento all'operazione. Già varii anni addietro avevo osservato che per azione dei vapori nitrosi sulla soluzione acquosa della base o di un suo sale si ottiene un prodotto cristallino assai poco solubile. Ho affidato lo studio di questa reazione e della sostanza che si forma al sig. V. V. Crasu, perchè gli serva di tesi di laurea e in una prossima nota comunicheremo i risultati che abbiamo ottenuto.

La Metil-diossi-triazina può cristallizzare *anidra*, oppure *con una molecola d'acqua*, ciò che non fu osservato dal Nencki e neppure da me allorquando l'ottenni, la prima volta, per azione dell'urea sull'acetiluretane [1]. Se si lascia freddare una soluzione concentrata a caldo, si hanno aghetti lunghi e sottili, talvolta appiattiti, per lo più

[1] Gazz. chim. it. 25. II. pag. 442 (1895)

raggruppati a ciuffi, che riempiono tutta la massa del liquido e che sono senz'acqua di cristallizzazione. Per contro lasciando freddare una soluzione poco concentrata, in modo che la cristallizzazione si faccia lentamente ed incominci soltanto a temperatura ordinaria, oppure anche se si pone in essiccatore una soluzione satura a freddo, si ottengono prismi trasparenti, probabilmente monoclini, che contengono *una molecola* d'acqua di cristallizzazione e che possono diventare anche molto grossi, se si opera con una quantità più grande di sostanza. L'acqua si elimina rapidamente a 100°; ma già alla temperatura ordinaria, specie nell'estate, i cristalli si fanno opachi e dopo alcuni giorni sono anidri. Perfino se si riscaldano rapidamente in seno all'acqua, senza agitare diventano opachi avanti di sciogliersi.

I. Gr. 0,1783 hanno perduto a 100°-110° gr. 0,0225 di H_2O.

II. Gr. 0,7568 di un'altra preparazione, hanno perduto gr. 0,0958 di H_2O.

Calcolato per $C_4H_5N_3O_2 + H_2O$, 12,41 %.

Trovato H_2O % 12,62; 12,66.

E' interessante che gli stessi prismi con una molecola d'acqua di cristallizzazione si ottengono pure lasciando a sè, per alcuni giorni, nelle loro acque madri, i cristalli aciculari anidri. Ad un dato momento la trasformazione comincia in un punto e e si estende poi, abbastanza rapidamente a tutta la massa.

Gr. 1,6190 di sostanza così ottenuta hanno perduto a 100°-110°, gr. 0,2058 di H_2O.

Calcolato, H_2O % 12,41; Trovato, 12,71.

I. Gr. 0,1346 di sostanza desidratata a 100°-110° hanno dato gr. 0,1870 di CO_2 e gr. 0,0519 di H_2O.

II. Gr. 0,1603 della stessa hanno dato c. c. 45,7 di N secco a 14° e 746 mm.

III. Gr. 0,1151 di sostanza in aghi senz'acqua di cristallizzazione hanno dato c.c. 32,4 di N secco a 16°,9 e 760 mm.

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_4H_5N_3O_2$
C %	37,89	—	—	37,77
H %	4,28	—	—	3,97
N %	—	33,16	33,24	33,07

Scaldata sulla lamina di platino, la metil-diossi-triazina si fonde decomponendosi e lasciando un forte residuo di carbone; scaldata, come di solito, in tubicino, comincia ad imbrunirsi leggermente verso i 260° e quindi a 276°-277° si fonde in un liquido brunastro, svolgendo bollicine gassose. Poco appresso, però, si solidifica di nuovo, formando uno strato di sostanza giallo bruna, che riveste le pareti interne del tubicino.

Il Nencki non ha menzionato affatto che questa base sia fusibile ed io pure non osservai questa proprietà quando l'ottenni la prima volta, nel 1895, facendo agire l'urea sull'acetiluretane.

Questa differenza fu appunto uno dei varii motivi che mi indussero in errore, facendomi credere che questa sostanza, ottenuta appunto da acetilbiureto e cloruro d'acetile, due anni più tardi, non fosse la metil-diossi-trazina che cercavo. Anche per l'aspetto essa si differenziava molto da quella preparata da acetiluretane ed urea e che si presentava sotto forma di minutissimi cristallini aciculari [1]. Invece quella ottenuta da acetilbiureto e cloruro d'acetile cristallizzava subito in lunghi aghi, più o meno appiattiti, per lo più raggruppati a ciuffi e senza acqua di cristallizzazione; oppure anche in grossi prismi trasparenti con una molecola d'acqua.

Alcuni mesi or sono credetti veramente d'essere riuscito a spiegare la causa di questa differenza nel modo di cristallizzare. Difatti, avendo adoperato dei residui di biureto, impuri per acido cianurico, ottenni, in due preparazioni diverse, un prodotto le cui prime porzioni, sopratutto, cristallizzarono in aghettini quasi microscopici, aventi l'aspetto d'una polvere cristallina bianca. Solo dopo ripetute cristallizzazioni frazionate potei ottenere gli aghi lunghi anidri o i grossi prismi con una molecola d'acqua.

Avendo osservato che quella polvere cristallina bianca dava abbastanza nettamente le reazioni dell'acido cianurico [2], pensai che una piccola quantità di esso potesse produrre quel cambiamento nel modo di cristallizzare della base. Per altro, fatta la prova diretta, adoperando base pura, cristallizzata in grossi prismi, e aggiungendovi

[1] Il Nencki descrive questa base come molto solubile in acqua, poco in alcool, da cui si ottiene in piccoli aghettini rombici.

[2] Anche la metil-diossi-triazina può dare un sale di cuprammonio di color viola e molto ben cristallizzato; ma esso è molto più solubile del corrispondente sale dell'acido cianurico. Di questo nuovo sale complesso tratterò in un'altra memoria, insieme ai sali analoghi di altre ossi-triazine.

in due riprese piccole quantità di acido cianurico, non ebbi nessuna modificazione nel modo di cristallizzare e riottenni i soliti prismi grossi idratati, o gli aghi lunghi anidri, a seconda delle condizioni.

Sono costretto perciò ad ammettere che piccole quantità di impurezze d'altra natura, difficilmente riconoscibili, siano la causa di questo cambiamento.

Per separare l'acido cianurico dalla metil-diossi-triazina, il solo modo possibile è di precipitarlo, sotto forma di cianurato insolubile, per mezzo dell'idrato di bario, approfittando appunto del fatto che. in queste condizioni, come vedremo in seguito, la metil-diossi-triazina dà un sale di bario molto solubile nell'acqua. Perciò, dopo aver aggiunto alla soluzione acquosa del miscuglio. un eccesso di idrato di bario si fa passare direttamente nel liquido torbido una corrente di CO_2 senza separare prealabilmente il cianurato di bario. Si filtra, allora, e si porta a secco a bagno-maria.

Scaldando ora il sale di bario, così ottenuto, con una soluzione normale di SO_4H_2, in modo che questa sia in eccesso, si ottiene una soluzione del solfato acido di metil-diossi-triazina, che si separa per filtrazione dal solfato di bario e si tratta, poi, com'è stato descritto in precedenza.

La metil-diossi-triazina è discretamente solubile in alcool, sopratutto a caldo, come del resto aveva osservato anche il Nencki. È assai poco solubile nell'acetone, ancora meno nell'etere acetico ed è praticamente insolubile nell'etere etilico. È invece molto solubile in piridina, colla quale però dà un sale.

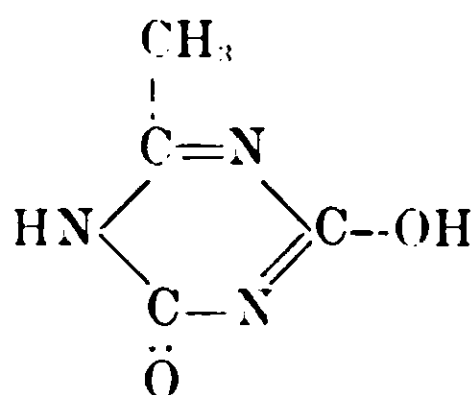
Di fronte al rosso di Congo e all'arancio di metile, essa si mostra perfettamente neutra. Invece colla fenolftaleina si comporta come un acido monobasico la cui acidità si può infatti titolare abbastanza esattamente con una soluzione $^n/_{10}$ di K.OH libera di carbonati.

Gr. 0,3443 di sost. anidra, hanno consumato cc. 26,6 di K.OH $^n/_{10}$.

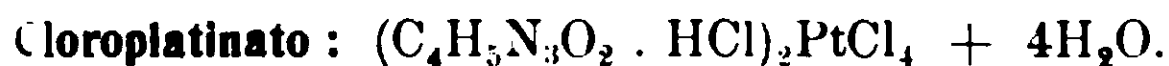
Calcolato per un OH : 44.15 ; Trovato : K.OH $^0/_0$ 43.34.

Questo risultato dimostra, però, che il sale di potassio deve subire una leggera dissociazione idrolitica, perchè la quantità di idrato consumato è alquanto minore del calcolato.

L'acidità pronunziata di questa sostanza, come pure il fatto che la sua soluzione acquosa decompone i carbonati e che tutti i sali metallici, ottenuti con essa, contengono un solo equivalente metallico, potrebbero dimostrare che la forma mono-enolica

```
        CH₃
        |
        C=N
       /   \
   HN<      >C--OH
       \   //
        C—N
        ¨
        O
```

sia quella che corrisponde meglio al suo comportamento.

Sto appunto cercando per altre vie di stabilire se realmente questa forma mono-enolica debba essere adottata.

Cloroplatinato: $(C_4H_5N_3O_2 . HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$.

Come ho già accennato brevemente in passato, questo sale si ottiene con grande facilità concentrando un miscuglio delle soluzioni acquose del cloridrato della base e di cloruro platinico. Si hanno così prismi isometrici di color arancione, ordinariamente abbastanza ben formati e che possono tormare delle masse geminate molto grosse, se si lavora con quantità rilevanti di prodotto.

Preparando questo sale in un vetrino d'orologio, non troppo concavo, si hanno tavolette, apparentemente esagonali, aventi due lati paralleli uu pò più lunghi degli altri e che assomigliano alquanto ai cristalli di cloroplatinato di metilamina.

Il Nencki preparò questo sale evaporando sopra acido solforico un miscuglio della soluzione acquosa concentrata del cloridrato della base e di « *un eccesso di soluzione alcoolica* » di cloruro platinico. In questo modo lo si ottiene sotto forma di aghetti prismatici gialli e raggruppati per lo più a ciuffi.

Tuttavia anche operando in queste condizioni si possono avere, talvolta, i prismi isometrici arancione, invece degli aghi gialli. Ciò mi successe appunto nel 1897 e mi è accaduto varie altre volte in seguito.

Dopo parecchi tentativi, mi sono formato la convinzione che ciò deve dipendere dalla concentrazione della soluzione acquosa del cloridrato, alla quale si aggiunge la soluzione alcoolica di cloruro platinico, come pure dalla quantità di cloruro platinico adoperato. È sufficiente infatti che la soluzione acquosa del cloridrato non sia abbastanza concentrata e il cloruro platinico in quantità troppo esigua

per ottenere i prismi isometrici arancione, invece degli altri aghi gialli.

Entrambe le forme hanno, però, assolutamente la stessa composizione e le stesse proprietà. Difatti i prismi isometrici arancione contengono anch'essi *4 molecole d'acqua che si eliminano alla temperatura di 110°*, esattamente com'è stato descritto dal **Nencki** per gli aghi gialli. Nel perdere l'acqua i prismi arancione diventano opachi ed assumono un colore molto più chiaro.

I. Gr. 0,3515 di cloroplatinato asciugato all'aria, hanno perduto gr. 0,0343 di H_2O.

II. Gr. 1,2966 dello stesso, proveniente da un'altra preparazione, hanno perduto gr. 0,1285 di H_2O.

Calcolato per $(C_4H_5N_3O_2 . HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$: 9.79.

Trovato: H_2O % 9,76; 9,91.

Sui cloroplatinati anidri, così ottenuti, si è fatto il dosaggio del platino.

I. Gr. 0,1546 della prima porzione, hanno dato gr. 0,0462 di platino.

II. Gr. 0,3152 della seconda, hanno dato gr. 0,0932 di platino.

Calc. per $(C_4H_5N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$: 29.37. Trov.: Pt % 29,43; 29.57.

Anche dal punto di vista cristallografico parrebbe che, nonostante la differenza d'aspetto dei due generi di cristalli, essi appartengano al medesimo sistema cristallino, *« probabilmente il monoclino »*. Ciò mi è stato gentilmente comunicato dal mio amico Dr. Max Reinhard, il quale, però, non potè fare che una osservazione del tutto sommaria, dovendo improvvisamente lasciare la Romania per altra destinazione.

Dicloroplato-metil-diossi-triazina.

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} (C_4H_4N_3O_2) \\ (C_4H_4N_3O_2) \end{matrix}$$

Una proprietà interessantissima del cloroplatinato, descritto più sopra, che sfuggì all'osservazione del Nencki è la seguente:

Se nella determinazione dell'acqua di cristallizzazione si cerca di accelerare l'operazione, mantenendo il cloroplatinato idrato ad una temperatura alquanto superiore ai 110°, si osserva che la perdita in

peso è maggiore di quella che si calcola per le 4 molecole d'acqua e questa perdita aumenta continuamente col crescere della temperatura. Per rendermi conto della causa di questo aumento, ho scaldato una certa quantità di cloroplatinato idrato, dapprima a 120° e poi anche a temperature superiori, ponendo il cloroplatinato in un tubo di Liebig e facendovi passare una corrente d'aria secca che, all'uscita del tubo, barbottava in acqua distillata. Esaminando in seguito quest'acqua ho osservato che già a 120° si elimina una piccola quantità di « *acido cloridrico* », facilmente riconoscibile per mezzo del nitrato d'argento. A temperature più elevate la quantità di acido cloridrico diventa molto forte tanto che, mantenendo il cloroplatinato per parecchie ore a 180°, si trova, nell'acqua, una quantità d'acido cloridrico corrispondente a « *quattro molecole* ». La stessa perdita d'acido cloridrico si ha pure, evaporando ripetutamente a bagno-maria una soluzione acquosa del cloroplatinato. Si ottiene così una polvere di color giallastro chiaro, insolubile in acqua e che ha tutti i caratteri di un *dicloroplatoderivato*.

Di questa nuova sostanza e delle sue interessanti proprietà tratterò estesamente in un'altra memoria.

*
* *

Azione del cloruro d'oro sul cloridrato di metil-diossi-triazina.

Tentando di preparare il cloroaurato di questa base ho scoperto una sua nuova proprietà, che ha un certo interesse poichè, per quanto è a mia conoscenza, non si riscontra in altre sostanze analoghe.

Difatti, essa riduce il cloruro d'oro, lentamente a freddo, ma assai rapidamente a caldo, deponendo il metallo sotto forma di pagliette lucentissime, tanto da parere, anche colla lente, dei veri cristallini. Questa somiglianza è resa ancor più manifesta dal fatto che, fregando la capsulina con una bacchetta di vetro, la precipitazione dell'oro si fa appunto cominciando dalle linee di frizione, proprio come nel caso delle soluzioni soprassature.

Questa reazione è molto sensibile e permette di riconoscere facilmente piccole quantità di metil-diossi-triazina allo stato puro, ovvero mescolata anche a molto acetilbiureto, il quale non riduce affatto il cloruro d'oro

Io credo che la causa di questa proprietà riduttrice della metil-

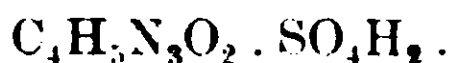
diossi-triazina di fronte al cloruro d'oro, debba essere attribuita, in primo luogo, alla facilità con cui gli atomi d'idrogeno del « *metile* » possono essere sostituiti cogli alogeni (cloro e bromo) ed in secondo luogo, naturalmente, alla grande tendenza che ba il cloruro d'oro a cedere il suo cloro e a ridursi ad oro metallico.

Potrebbe darsi però che, invece di una clorurazione diretta del metile, a spese del cloro del cloruro d'oro, si produca un'ossidazione indiretta del metile stesso.

Mi riserbo perciò di studiare a fondo questa reazione, per cercare di stabilirne il meccanismo.

***

Solfato acido.

$C_4H_5N_3O_2 \cdot SO_4H_2$.

Questo sale si ottiene spostando, con acido solforico in eccesso, l'acido cloridrico del cloridrato e seguendo le indicazioni che sono state date in un precedente capitolo di questa nota. E' evidente, però, che si può benissimo prepararlo anche partendo dalla base, ma ciò non conviene poichè la base libera si prepara appunto partendo dal solfato acido in questione.

Esso può cristallizzare anidro, oppure con una molecola d'acqua. Se lo si fa deporre da una soluzione concentrata a caldo, lo si ottiene « *anidro* », in prismetti aghiformi incolori e trasparenti.

Gr. 0,2431 di solfato hanno dato gr. 0,2555 SO_4Ba.

Calcolato per $C_4H_5N_3O_2.SO_4H_2$: 43,93 ; trovato SO_4H_2 °|₀ : 44,15.

E' molte solubile in acqua, sopratutto a caldo, insolubile in alcool concentrato.

Se invece di farlo cristallizzare a caldo, si fa in modo che si deponga lentamente ad una temperatura discretamente bassa, lo si ottiene « *con una molecola d'acqua* », in lunghi prismi ben formati, probabilmente monoclini, che perdono facilmente l'acqua di cristallizzazione, sopratutto nell'estate, divenendo opachi. Anche scaldandoli, verso 80°, in seno alle loro acque madri, diventano opachi. Nel vuoto secco, oppure a 100°, perdono rapidamente tutta l'acqua.

I. Gr. 0,1594 di solfato idrato hanno perduto a 100° gr. 0,0122 di acqua.

II. Gr. 0,2785 di un'altra preparazione, hanno perduto nel vuoto secco (su P_2O_5) gr. 0,0209 di acqua.

Calcolato per $C_4H_5N_3O_2 . SO_4H_2 + H_2O$: 7,46

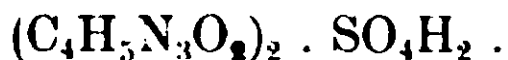
Trovato H_2O % : 7,65 ; 7,50.

Gr. 0,1472 di solfato anidro, così ottenuto, hanno dato gr. 0,1543 di SO_4Ba.

Calcolato per $C_4H_5N_3O_2 . SO_4H_2$ anidro : 43,93

Trovato SO_4H_2 % : 44,02.

Come ho accennato al principio di questa nota, è molto curioso il fatto che non sono riuscito in alcun modo a preparare il « *solfato neutro* » di questa base, il quale dovrebbe essere analogo al monocloridrato e corrispondere perciò alla seguente formola:

$$(C_4H_5N_3O_2)_2 . SO_4H_2 .$$

Se per esempio si evapora ripetutamente a bagnomaria una certa quantità di cloridrato, con la quantità calcolata di soluzione normale di acido solforico (corrispondente ad una mezza molecola) fino a che non si avvertono più vapori acidi e quindi si fa cristallizzare dall'acqua, la prima porzione che cristallizza è « *il cloridrato primitivo* ». Concentrando le acque madri si ha poi il « *solfato acido* », descritto più sopra. Ho ripetuto varie volte quest'operazione sempre cogli stessi risultati.

D'altra parte, sciogliendo due molecole di *base*, nella quantità di soluziono normale di acido soiforico (corrispondente ad un Mol) e quindi evaporando a secco a bagnomaria, la polvere, così ottenuta, dà evidentemente all'analisi valori che corrispondono a quelli del solfato neutro cercato; ma non credo affatto che si tratti in realtà di questo sale, perchè, facendolo cristallizzare da poca acqua, si produce lo stesso fenomeno, che si ha partendo dal cloridrato. Infatti la prima porzione che cristallizza non è altro che *base libera*, essendo priva d'acido solforico; mentre dalle acque madri si ottiene nuovamente il « *solfato acido* ».

Allo stesso risultato sono giunto anche, trattando la soluzione acquosa di due molecole di cloridrato con un Mol di solfato d'argento, filtrando il cloruro d'argento formato, e concentrando dapprima a bagnomaria e poi sopra acido solforico. Si formarono da principio dei prismi grossi, con acqua di cristallizzazione che, tolti dalle acque

madri e convenientemente lavati ed asciugati si dimostrarono « *base libera* » essendo privi d'acido solforico. Dal liquido restante si deposero, poi. « *cristalli del solito solfato acido* ».

Per brevità non riporto i dati delle varie detarminazioni fatte durante queste ricerche.

Seleniato acido

$$C_4H_5N_3O_2 . SeO_4H_2 + \frac{1}{2} H_2O .$$

Acquisiti questi fatti, mi parve interessante di ricercare in che modo si comporterebbe l'acido selenico che tanto rassomiglia, all'acido solforico, nel suo comportamento. Peraltro, non ho potuto eseguire che una sola parte delle ricerche fatte coll'acido solforico, perchè, a causa della facilità con cui l'acido selenico si riduce e la metil-diossi-triazina si ossida, non si possono riscaldare insieme le due sostanze, soprattutto poi se sono in soluzione concentrata. Si ha subito arrossamento del liquido con formazione di selenio polverulento. Perciò non è possibile di scacciare l'acido cloridrico, del cloridrato, per mezzo dell'acido selenico, senza che avvenga contemporaneamente una forte riduzione a selenio rosso.

Ciononostante, partendo dalla base libera e lavorando a temperatura ordinaria, ho potuto dimostrare che anche l'acido selenico non dà che un solo seleniato, *il seleniato acido*, perfettamente analogo, anche per l'aspetto, al solfato acido descritto più sopra. Infatti facendo concentrare in essiccatore (sopra acido solforico e al buio) la soluzione acquosa di *un Mol di base, con un piccolo eccesso sulla quantità equimolecolare di acido selenico*, e fregando di tanto in tanto con una bacchelta di vetro le pareti del bicchierino, dopo un certo tempo, tutto il liquido si è riempito di prismi aciculari incolori, che contengono acqua di cristallizzazione e che si raccolgono servendosi di alcool concentrato in cui sono insolubili. Essi assomigliano moltissimo ai cristalli del solfato acido idrato, anche per il fatto che già all'aria, ma meglio sopra acido solforico ed anche più rapidamente nel vuoto secco, essi perdono completamente l'acqua di cristallizzazione, divenendo opachi. Peraltro la determinazione quantitativa dell'acqua di cristallizzazione ha dimostrato che essi ne contengono soltanto « *mezza molecola* », invece di una, com'è il caso del solfato.

Gr. 0,4680 di seleniato hanno perduto nel vuoto secco gr. 0,0144 di acqua.

Calcolato per $C_4H_5N_3O_2 . SeO_4H_2 + {}^1/_2 H_2O$: 3,20

Trovato H_2O % : 3,08.

Esso è estremamente solubile nell'acqua, anche a freddo, insolubile nell'alcool.

Per dosare l'acido selenico ho approfittato del fatto che la metil-diossi-triazina reagisce neutra di fronte all'Arancio di Metile e al Rosso di Congo ed ho perciò titolato l'acido per mezzo di K . OH decinormale in presenza di Rosso di Congo.

Gr. 0,1552 del seleniato anidro, ottenuto più sopra ([1]), hanno consumato cc. 11,3 di K . OH $n/_{10}$:

Calc. per $C_4H_5N_3O_2 . SeO_4H_2$: 53,32; Trov.: SeO_4H_2 % 52,86.

Cercai allora di preparare, in modo analogo, il seleniato neutro, adoperando una mezza molecola d'acido selenico per una molecola di base. Anche in questo caso, però, si formarono dapprima i soliti prismi grossi, contenenti acqua di cristallizzazione che, tolti dal liquido, lavati con poche goccie d'acqua e asciugati fra carta da filtro, si riconobbero per « *base libera* », essendo « *privi* » d'acido selenico.

Concentrando ancora parecchio le acque madri, si ebbero gli aghetti prismatici del seleniato acido, che furono raccolti anch'essi, per mezzo dell'alcool concentrato. Malauguratamente non potei dosarne l'acqua di cristallizzazione perchè, avendo dimenticato i cristallini, durante la notte, in essicatore, li trovai già opachi la mattina dopo e mi limitai perciò a dosare l'acido selenico col metodo usato in precedenza.

Gr. 0,1353 di questo seleniato anidro, consumarono cc. 9,8 di K . OH $n/_{10}$.

Calc. per $C_4H_5N_3O_2 . SeO_4H_2$: 53,32; Trov.: SeO_4H_2 % 52,59.

Da ciò risulta che, anche coll'acido selenico, la metil-diossi-triazina non dà che un solo sale, « *il seleniato acido* », formato da una molecola di base e una di acido selenico.

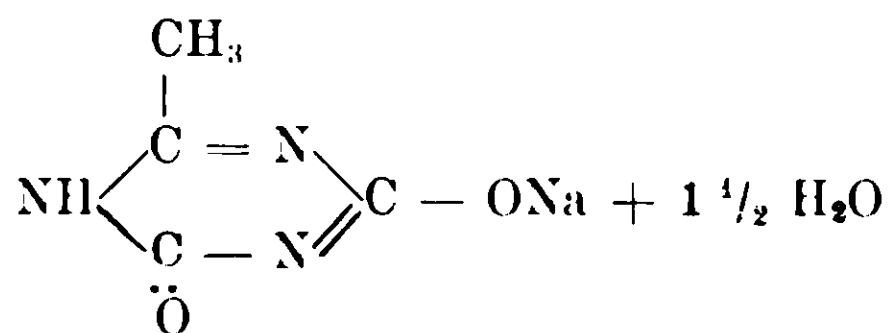
([1]) Per essere sicuro che tutta l'acqua si fosse eliminata, ho scaldato per circa mezz'ora, a 100°, un'altra porzione dello stesso seleniato (reso anidro nel vuoto) senza che avessi il minimo cambiamento di peso. Potei notare soltanto un leggero arrossamento dei cristallini; ma come si vede senza perdita apprezzabile di peso.

* * *

Fosfomolibdato.

Se, alla soluzione acquosa del cloridrato della base, si aggiunge una soluzione di fosfomolibdato di sodio e quindi un po' d'acido cloridrico o nitrico diluiti, si precipita subito il fosfomolibdato della base sotto forma di polvere cristallina di color giallo-citrino, quasi insolubile a freddo. A caldo, però, si scioglie e per raffreddamento cristallizza nuovamente in minutissimi prismetti aghiformi. E' molto solubile in alcool, anche a freddo. Non è stato analizzato.

Sale di sodio.

```
          CH3
          |
        ╱C = N╲
  NH<           >C — ONa + 1 ½ H2O
        ╲C — N╱
          ‥
          O
```

Questo sale si può preparare tanto dal cloridrato quanto dalla base libera, colla quantità calcolata di carbonato neutro di sodio. Nel primo caso il cloruro di sodio rimane nelle acque madri. La base libera decompone il carbonato, spostandone l'acido carbonico, soprattutto se si scalda un po' la soluzione. Se la soluzione del sale sodico è troppo diluita si concentra a bagno-maria e per raffreddamento lento si depongono lunghi aghi prismatici incolori. Facendo raffreddare più rapidamente una soluzione concentrata si hanno aghi sottili riuniti concentricamente. Questo sale è molto solubile in acqua ed anche alquanto in alcool soprattutto se è diluito. Anzi, lavorando con piccole quantità, è più conveniente di farlo cristallizzare dall'alcool diluito, da cui si depone in ciuffi di aghettini sottilissimi.

Contiene una molecola e mezza di acqua di cristallizzazione. che non si elimina completamente che alla temepratura di 120°-125.

Credo peraltro fermamente che, in condizioni atmosferiche favorevoli, questo sale possa cristallizzare *« anche con due molecole d'acqua ». Ho infatti una determinazione fatta a Firenze nel 1897, il cui risultato corrisponde a ciò che si calcola per due molecole.*

A questo proposito desidero notare subito che anche nel sale d'argento la quantità di acqua di cristallizzazione, che rimane stabile qui a Bucarest, è minore di quella che io avevo trovato a Firenze, avanti di lasciare il laboratorio del Prof. Schiff.

Ciò si spiega facilmente tenendo conto che qui abbiamo un clima continentale, il quale è molto più asciutto del clima mediterraneo.

I. Gr. 0,2590 di sale sodico, asciugato all'aria, hanno perduto a 120°-125° gr. 0,0410 di acqua.

II. Gr. 0,3598 di sale sodico di un'altra preparazione hanno perduto gr. 0,0572 di acqua.

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_4H_4N_3O_2 . Na + 1^1/_2 H_2O$
H_2O %	15,83	15,89	15,34

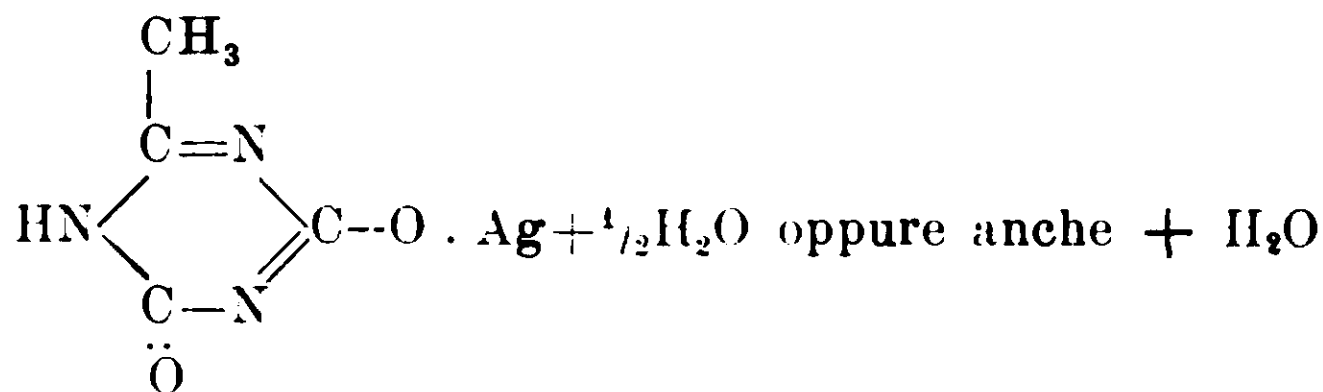
Il sodio è stato determinato nel sale anidro distruggendo a caldo la parte organica con SO_4H_2 e pesando il solfato sodico rimasto, colle cautele del caso.

I. Gr. 0,1213 di sale anidro hanno dato gr. 0,0568 di SO_4Na_2.
II. Gr. 0,1260 » » » » » gr. 0,0588 » »

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_4H_4N_3O_2 . Na$
Na %	15,16	15,13	15,45

***

Sale d'argento.

```
       CH3
       |
       C=N
      /    \
  HN<       >C--O . Ag+1/2H2O oppure anche + H2O
      \    //
       C—N
       ..
       O
```

Se ad una certa quantità di sale di sodio o di bario sciolti in acqua, si aggiunge la quantità necessaria di NO_3Ag, si precipita subito il sale d'argento, il quale si può considerare praticamente come insolubile nell'acqua fredda. Nei primi istanti questo sale ha un aspetto fiocoso, ma subito dopo si trasforma in aghettini microscopici che cadono rapidamente in fondo al liquido. Raccolto e lavato con acqua fredda si presenta sotto forma di polvere cristallina bian-

chissima. Alla luce diffusa è abbastanza stabile, ma alla luce solare diretta prende, dopo poco tempo, una tinta azzurrognola, che poi si fa bruna.

Come ho accennato precedentemente, anche questo sale mi ha dato per l'acqua di cristallizzazione due valori differenti. A Firenze trovai una quantità d'acqua corrispondente ad « *una intera molecola* » ed allo stesso risultato potei giungere anche quì a Bucarest ma solo prendendo speciali precauzioni. Per contro, altre tre determinazioni fatte pure quì, lasciando preparati differenti un paio di giorni all'aria libera mi hanno dato valori che corrispondono a sola « *mezza molecola* ». Ecco queste determinazioni, delle quali per brevità dò soltanto la percentuale:

	Trovato	Calcolato
A Firenze H_2O %	7.02 7.05 6,99 (1)	per un Mol. H_2O = 7,15 %
A Bucarest H_2O %	3,93 4,27 4,04	per 1/2 Mol H_2O = 3,58 %

L'acqua si elimina completamente anche a temperatura ordinaria tenendo il sale nel vuoto sopra SO_4H_2 conc., meglio su P_2O_5: più presto ancora riscaldandolo a 100°-105°.

Per dosare l'argento ho trovato che si hanno risultati migliori sciogliendo il sale nell'acido nitrico diluito, libero di cloro, e precipitando il metallo con una soluzione decinormale di solfocianato d'ammonio. Col metodo usuale, calcinando il sale in un crogiolino di porcellana, si hanno lievi perdite che variano da 0,3 a 0,6 % e che sono dovute, assai probabilmente, ad una parziale sublimazione di sale inalterato. Difatti sul coperchio del crogiolo si ha sempre un deposito d'una sostanza bianca che contiene traccie d'argento. Delle diverse determinazioni, tutte concordanti, comunico soltanto i due valori estremi:

(1) Questo risultato è stato ottenuto con un preparato compresso parecchie volte fra carta bibula e quindi lasciato solo due ore all'aria, agitandolo di tanto in tanto per rinnuovare la superficie della polvere. — Ho ritenuto che fosse asciutto poichè i cristallini si staccavano con grande facilità uno dall'altro, allorquando si mescolava il preparato.

I. Gr. 0,1443, di sale secco, hanno consumato cc. 6,2 di solfocianato di ammonio $n/_{10}$:

II. Gr. 0,2132, di un altro preparato anidro, hanno consumato cc. 9,1 di solfocianato:

Calcolato per $C_4H_4N_3O_2 . Ag$: 46,11.

Trovato Ag %: I 46,35 ; II 46,04.

Questo sale d'argento è assai poco solubile in ammoniaca diluita; si scioglie però in quella concentrata.

Nell'acido nitrico è relativamente più solubile che nell'ammoniaca; ma se si adopera un acido molto diluito stenta a sciogliersi·

E' appunto per questo motivo che, trattando la soluzione acquosa non troppo concentrata della « *metil-diossi-triazina libera* » colla quantità calcolata di NO_3Ag, sciolto esso pure in acqua, si precipita quasi quantitativamente lo « *stesso sale* » d'argento di cui si è parlato più sopra.

Per brevità dò soltanto le percentuali dell'analisi:

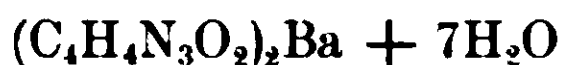
Calcolato per $C_4H_4N_3O_2Ag + {}^1/_2\ H_2O = 3,58\ \%\ H_2O$

» » $C_4H_4N_3O_2Ag = 46,11\ \%$ Ag.

Trovato H_2O % 3,92 ; Ag 46,29.

***

Sale di bario.

$$(C_4H_4N_3O_2)_2Ba + 7H_2O$$

Questo sale si può ottenere tanto dalla sostanza libera, quanto dal suo solfato per mezzo dell'idrato di bario in eccesso. Si elimina, poi, l'eccesso del bario coll'acido carbonico e, dopo aver scaldato un certo tempo quasi all'ebullizione, si filtra e si concentra a bagno-maria. Si rifiltra, per separare un altro po' di carbonato precipitato nel frattempo e porta a piccolo volume sempre a bagno-maria. Per raffreddamento si hanno aghi sottili lunghissimi, per lo più riuniti a ciuffi, che riempiono tutta la massa del liquido.

Filtrato ed asciugato all'aria esso contiene 7 molecole d'aequa di cristallizzazione.

Fra le varie determinazioni fatte, tanto a Firenze che qui a Bucarest, scelgo le due seguenti:

I. Gr. 0,1927, di sale idrato, hanno perduto gr. 0,0465 di H_2O.

II. Gr. 0,3509, di un altro preparato, hanno perduto gr. 0,0843 di H_2O.

Calcolato per $(C_4H_4N_3O_2)_2Ba + 7H_2O$ 24,46.

Trovato H_2O %: I 24,13 [1]; II 24,02.

Gr, 0,1381 di sale anidro del primo preparato hanno dato gr. 0,0825 di SO_4Ba.

Calcolato per $(C_4H_4N_3O_2)_2Ba$: 35,26; Trovato: Ba % 35,15.

Credo utile di notare che, oltre le quattro determinazioni d'acqua fatte qui a Bucarest su questo sale e tutte concordanti per 7 molecole, « *ne ho pure una, con una percentuale minore e cioè con 19,41 % H_2O* ».

Questa quantità corrisponde perfettamente ad un sale con 5 ½ molecole d'acqua, per il quale si calcola

$$H_2O\ \% = 19,48.$$

Ciò nonostante, essendo la sola determinazione che posseggo con questo tenore, non credo di poter affermare con sicurezza l'esistenza di un altro idrato.

Questo sale di bario è molto solubile in acqua; è invece insolubile in alcool.

Esso si forma anche scaldando la soluzione acquosa della metil-diossi-triazina con carbonato di bario precipitato.

Sale basico di piombo.

$$(C_4H_4N_3O_2) - Pb - O - Pb - (C_4H_4N_3O_2) + 8H_2O$$

Questo è l'unico sale di piombo che ho potuto avere cristallizzato. Esso si ottiene nel modo seguente:

Un grammo di sale sodico, sciolto in 30 cc. di acqua fredda, si aggiunge, in un volta, alla soluzione pure fredda di gr. due di acetato neutro di piombo in 50 cc. d'acqua. Nei primi istanti il liquido rimane limpido; ma dopo poco cominciano a formarsi delle piccole rosette formate da aghettini minutissimi e in breve tutto si rapprende in una massa di aghetti bianchi sottilissimi. Raccolti e lavati con

[1] La prima determinazione è stata fatta a Firenze nel 1897 e la seconda a Bucarest.

acqua fredda e quindi asciugati all'aria hanno dato all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,5384 scaldati fino a peso costante hanno perduto gr. 0,0941 di acqua:

Calcol. per $(C_4H_4N_3O_3)_2Pb_2O + 8H_24$: 17,04; Trov. H_2O %: 17,54.

Gr. 0,2222 di sale anidro hanno dato gr. 0,1988 di So_4Pb:

Calcolato per $(C_4H_4N_3O_2)_2Pb_2O$: 60,72; Trovato Pb %: 61,11.

Gr. 0,3664 di sale idrato, di un'altra preparazione, hanno dato gr. 0,2712 di SO_4Pb:

Calcol. per $(C_4H_4N_3O_2)_2Pb_2O + 8H_2O$: 50,11; Trov. Pb %: 50,56.

Questo sale di piombo è abbastanza solubile in acqua calda, poco nella fredda. È molto solubile in acido acetico diluito anche a freddo. E' appunto per ciò che non si precipita affatto quando si tratta il solfato acido della base con acetato di piombo allo scopo di preparare la base libera.

Bucarest — Istituto chimico dell'Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

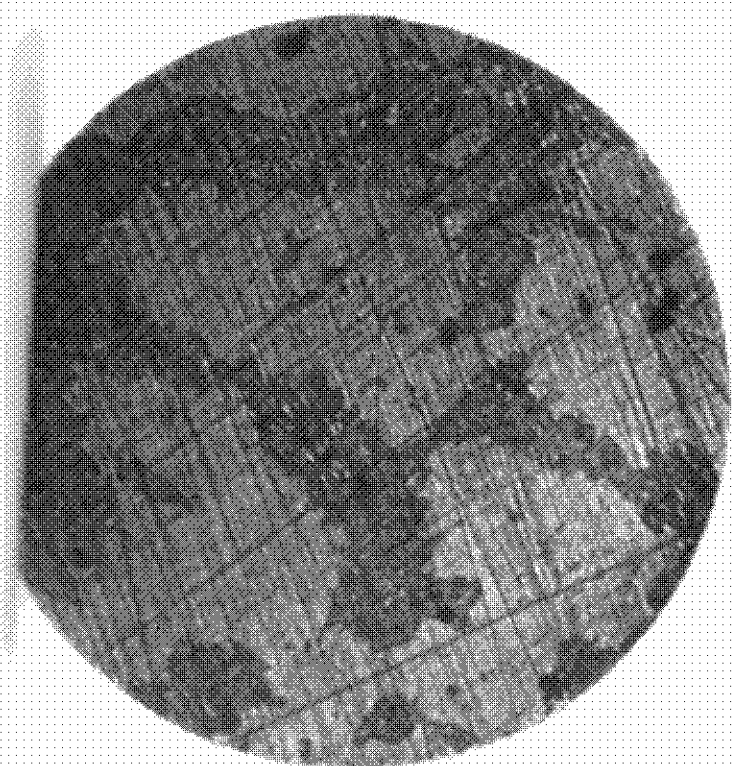
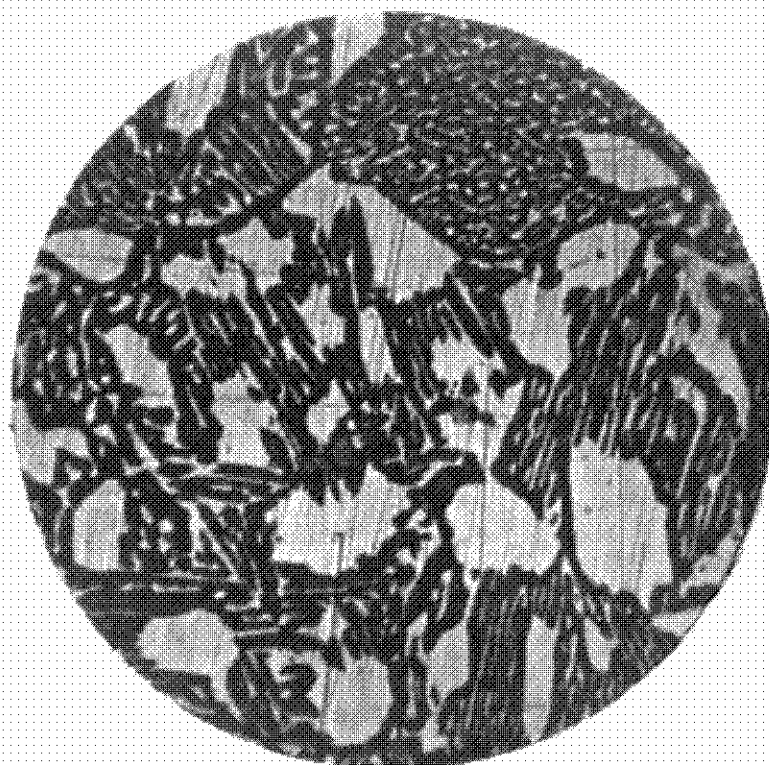
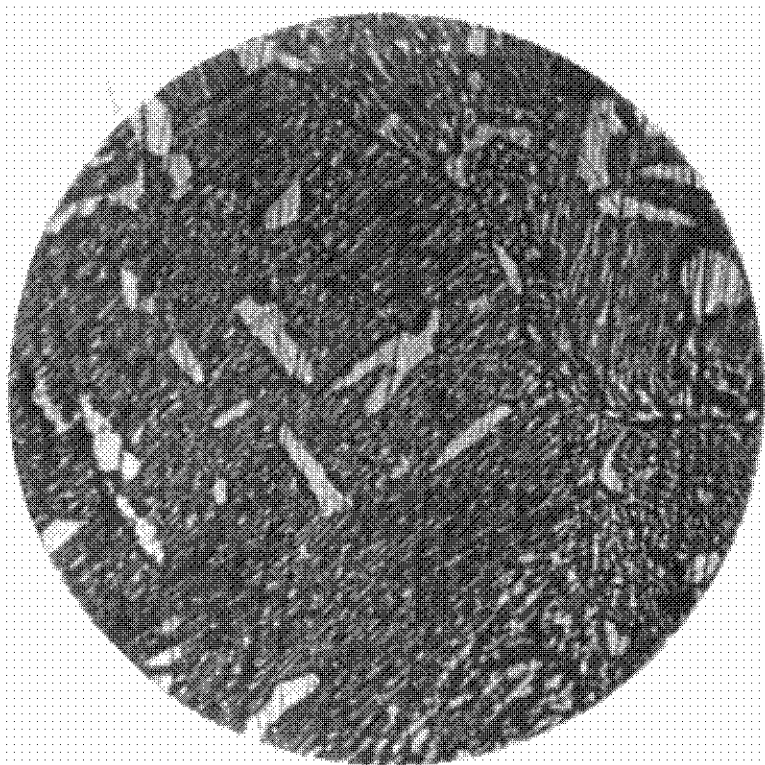
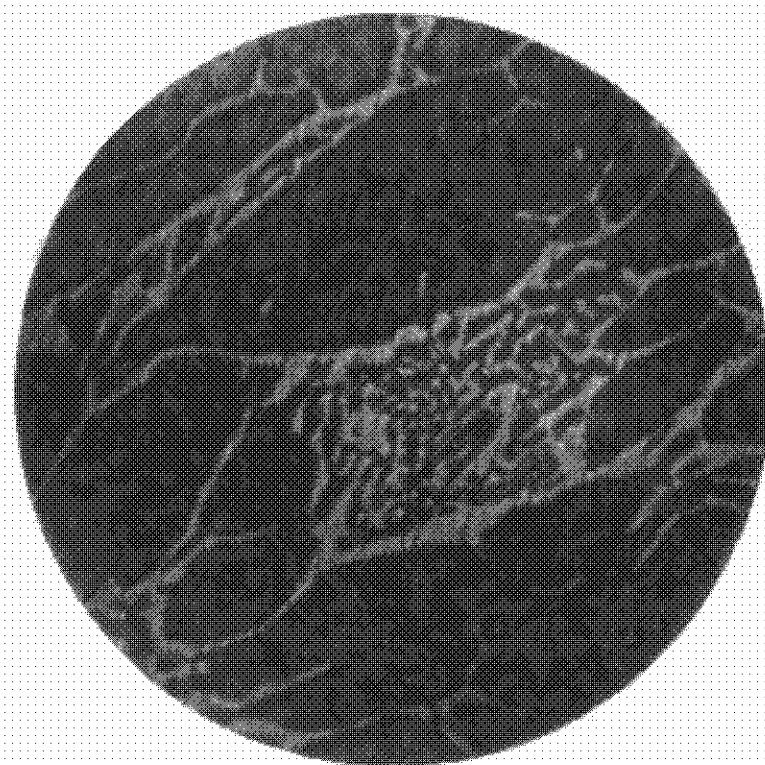
Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ri[illegible]lla 39

IRRAVANO. — Le leghe binarie di rame-zinco e ternarie di rame-zinco-piombo.

Nr. 53 × 120
Fig. 1

Nr. 33 × 120
Fig. 2

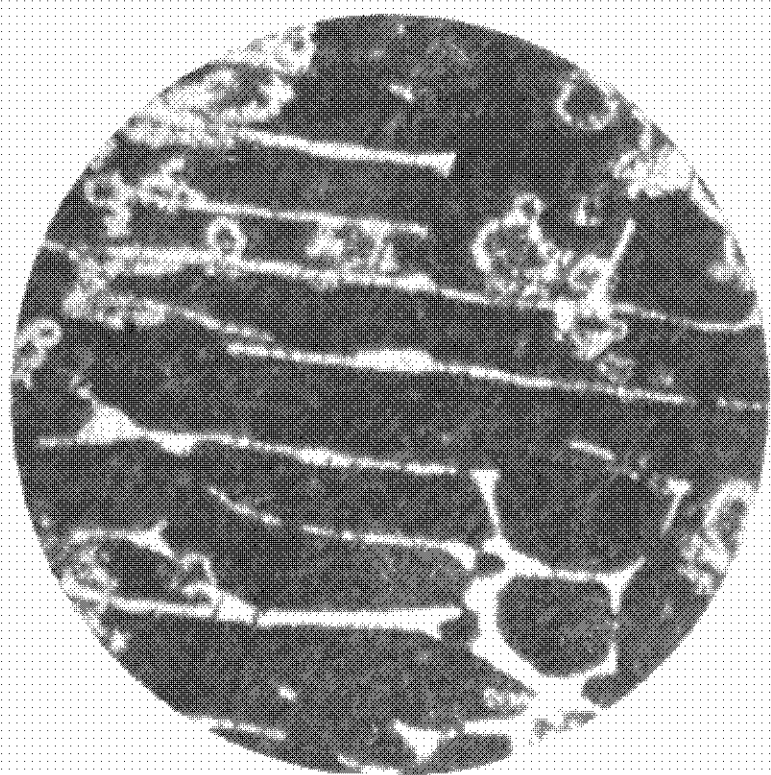
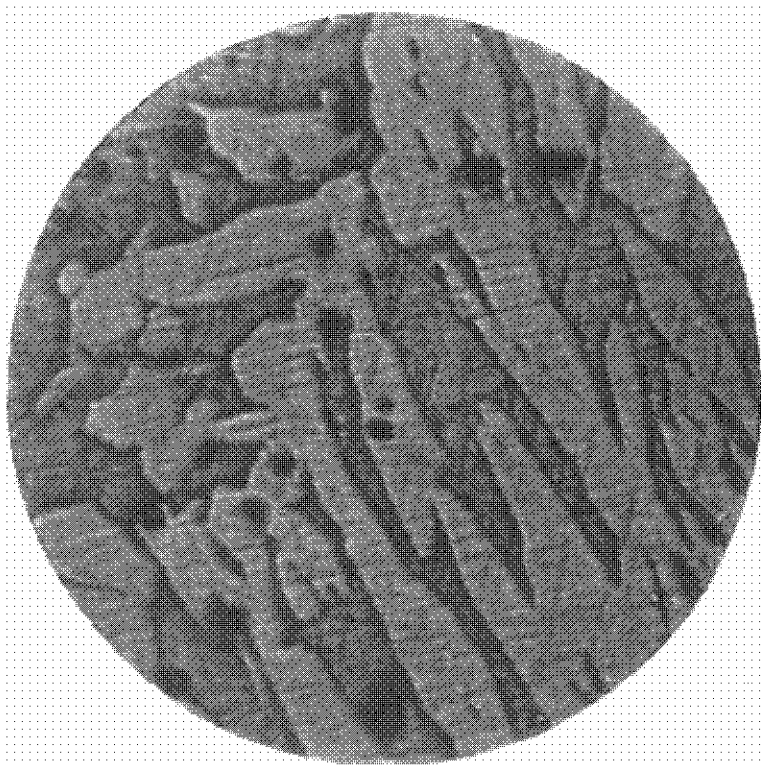
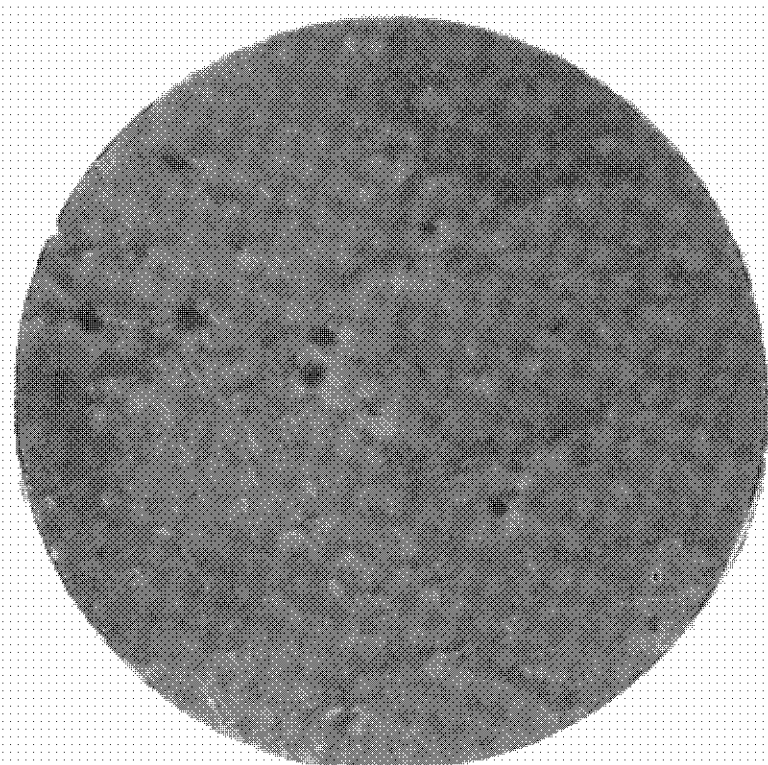
Nr. 17 × 120
Fig. 3

Nr. 34 × 120
Fig. 4

N. PARRAVANO. — Le leghe binarie di rame-zinco e ternarie di rame-zinco-piombo.

Nr. 18 × 380
Fig. 5

Nr. 5 × 120
Fig. 6

Nr. 4 × 120
Fig. 7

Nr. 71 × 120
Fig. 8

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Voi. XLIV.

D

E

F

G

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

V

INDICE DELLE MATERIE

A

G

H

I

L

M

N

O

P

R

S

T

U

Z